Prof. GH. CIOCÂLEA
GH. MORAIT
C. BALOESCU

ANALIZA MEDICAMENTELOR

BAZELE TEORETICE ȘI PRACTICE

EDITURA MEDICALĂ

Scanned with OKEN Scanner

GH. MORAIT

Prof. GH. CIOGOLEA

C. BALOESCU

ANALIZA MEDICAMENTELOR

BAZELE TEORETICE ŞI PRACTICE

Scanned with OKEN Scanner

INTRODUCERE

Potrivit Hotărîrilor celui de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn „Conducerile ministerelor şi ale întreprinderilor sînt datoare să înfăptuiască un complex de măsuri pentru îmbunătăţirea calităţii produselor..."[1]

Pentru partea ce-i revine din acest punct de vedere, Ministerul Sănătăţii şi Prevederilor Sociale se preocupă de asigurarea calităţii superioare a medicamentelor.

Pentru a avea medicamente de calitate, acestea trebuie supuse unui control riguros. De aceea, în ţara noastră medicamentele se controlează pe tot parcursul lor — din momentul fabricării şi pînă ajung în mîna consumatorilor — în reţeaua de control organizată de Ministerul Sănătăţii şi Prevederilor Sociale.

Principiul pe care se bazează organizarea urmăririi sistematice a calităţii medicamentelor este acela de a crea posibilităţi de verificare în toate unităţile care manipulează medicamente, căci în felul acesta se evită punerea în consum a celor necorespunzătoare şi se sesizează eventualele erori săvîrşite prin manipularea lor.

În cadrul reţelei de control a Ministerului Sănătăţii şi Prevederilor Sociale, Institutul controlului de stat al medicamentului şi cercetări farmaceutice execută controlul complex, sub toate aspectele: fizico-chimic, bacteriologic, biologic, toxicologic. Controlul efectuat de acest institut priveşte atît medicamentele fabricate în ţară, cît şi materiile prime, precum şi produsele primite din import, fiind organul de stat răspunzător de buna calitate a medicamentelor.

Laboratoarele regionale de control al medicamentelor, organizate pe lîngă secţiile sanitare ale fiecărei regiuni, au sarcina de a efectua controlul analitic al medicamentelor intrate în depozitele regionale de medicamente şi calitatea prescripţiilor magistrale executate în farmacii.

Cabinetele de analiză, organizate pe lîngă unităţile farmaceutice mari, au sarcina de a controla calitativ şi cantitativ produsele medicamentoase intrate şi elaborate în aceste unităţi.

La mesele de analiză din farmacii se execută controlul organoleptic şi identificarea prescrisă de farmacopee la produsele medicamentoase intrate în oficine.

În toate aceste unităţi, ca şi în majoritatea laboratoarelor din fabricile de medicamente, operaţiile analitice de control sînt efectuate de farmacişti.

Desigur că un manual de analiză, destul de complet, ar putea să satisfacă pe farmacistul-analist, dacă acesta s-ar limita să execute mereu aceleaşi

[1] *Gh. Gheorghiu-Dej* — Raport la cel de-al III-lea Congres al Partidului Muncitoresc Romîn, Editura politică, 1960, p. 47.

Scanned with OKEN Scanner

lucrări spre a face față cerințelor curente și aproape invariabile. Dar el nu trebuie să se mulțumească să joace rolul unei mașini, ci trebuie să caute să perfecționeze metodele pe care le întrebuințează pentru că nu există nici una care să nu poată fi modificată, în sensul de a-i ameliora rezultatele, rapiditatea, condițiile de executare etc.

Pe de altă parte, nu trebuie să se uite că industria noastră de medicamente evoluează repede, schimbînd mereu metodele sale de fabricație. Nici cele mai bune manuale de analiză nu vor putea da soluții satisfăcătoare problemelor care se pun atunci, căci ele nu pot să cuprindă toate cazurile posibile. Numai cunoștințele teoretice vor permite farmacistului-analist să găsească soluția, fie prin alegerea judicioasă a metodelor deja cunoscute, fie prin întrebuințarea de reactivi și de mijloace pe care practica nu le utilizează încă, dar pe care el ar socoti că le poate întrebuința cu folos.

Noțiunile științifice pe care analistul trebuie să le posede se referă la disciplinele cele mai variate. Metodele de analiză, după ce au debutat prin întrebuințarea preponderentă a celor pe cale uscată, au cîștigat tot mai mult în exactitate și au lărgit sfera lor de aplicabilitate prin întrebuințarea reacțiilor în soluții (pe cale umedă); metodele complexometrice, de titrare în mediu neapos, prin schimbători de ioni, determinările electrochimice, electrografice, polarografice, spectrofotometrice etc. au devenit de uz curent; izotopii radioactivi (care își găsesc aplicare în analiza radiometrică, analiza prin diluție izotopică, titrarea radiometrică) se întrebuințează cu succes la rezolvarea unui mare număr de probleme teoretice și practice ale chimiei analitice.

Se vede ce cunoștințe întinse trebuie să posede analistul care vrea să tragă foloase din toate resursele specialității sale.

Cum poate el să-și însușească aceste cunoștințe?

Nu toate sînt utile în aceeași măsură și tratatele generale de chimie și de fizică, obligate să pună pe același plan diferitele părți ale acestor științe, nu pot să țină seamă de nevoile analistului decît într-o măsură restrînsă.

De aceea, în lucrarea de față, am socotit util să dăm dezvoltarea cuvenită bazelor teoretice ale analizei chimice.

În lucrările moderne privind analiza, se folosesc tot mai mult noțiuni legate de structura electronică a materiei și de mecanica cuantică, motiv pentru care am introdus și noi aceste noțiuni, care au fost însă limitate la o expresie mai simplă din cauza spațiului de care am dispus. Se insistă asupra teoriei ionilor și legii acțiunii maselor (bazele tuturor reacțiilor în soluții), asupra teoriei produsului de solubilitate, se dezvoltă noțiunile necesare asupra hidrolizei și aplicațiilor ei în analiză, asupra combinațiilor complexe, combinațiilor amfotere, pH, soluțiilor tampon, indicatorilor, fenomenului redox.

În continuare, se studiază analiza chimică calitativă anorganică, respectiv caracterele analitice ale cationilor și anionilor, cu explicarea amplă a reacțiilor folosite în practica analitică, spre a ajuta pe farmaciștii din rețeaua de control al medicamentelor la interpretarea sigură a acestor reacții și implicit la rezolvarea corectă a problemelor care se pun la nivelul muncii lor de specialitate.

Caracterele analitice ale ionilor sînt prezentate în lumina concepțiilor moderne despre structura materiei, indicînd noi reacții mai sensibile decît cele folosite în metoda clasică de analiză, utilizată și astăzi, pentru identificarea unora dintre ioni. Apoi se descrie sistematica analizei calitative anorganice.

Volumul se încheie cu considerații privitoare la felul cum trebuie dusă munca la nivelul meselor de analiză din farmacii, în care s-a ținut seama,

Scanned with OKEN Scanner

bineînțeles, de instrucțiunile Ministerului Sănătății și Prevederilor Sociale, astăzi în vigoare.

La alcătuirea acestui volum, avînd în vedere Directivele celui de-al III-lea Congres al P.M.R. cu privire la introducerea tehnicii noi în sectorul muncii de specialitate am pornit de la considerația că tehnica nouă nu poate fi promovată fără o bază teoretică cuprinzătoare. Așa se explică dezvoltarea mai mare care s-a dat unora din capitolele acestui volum, ca și descrierea unor teorii noi.

Am folosit un bogat material bibliografic, în primul rînd sovietic și din celelalte țări socialiste, indicat la sfîrșitul lucrării, care va constitui o înlesnire în urmărirea diferitelor probleme din domeniul analizei chimice.

În alt volum al lucrării noastre va fi necesar să se dea metodologia analizei chimice calitative organice, precum și a analizei cantitative anorganice și organice, cu accent pe analiza substanțelor medicamentoase atît ca atare, cît și în amestecuri. Totodată, se va studia pe larg metodologia analitică modernă, fizică și fizico-chimică, și aplicațiile ei la controlul medicamentelor.

Pentru a spune totul în cîteva cuvinte, ne-am străduit să dezvoltăm valoarea educativă, recunoscută analizei chimice, care face din aceasta ucenicia obligatorie a tuturor acelora care se consacră cercetărilor chimice.

Industria noastră de medicamente, ca și rețeaua farmaceutică, se dezvoltă necontenit, ceea ce necesită farmaciști mai mulți și mai bine pregătiți.

Lucrarea de față, care este un îndreptar în munca farmaciștilor din rețeaua de control al medicamentelor, urmărește și scopul de a contribui la pregătirea noilor cadre de farmaciști.

Am fi recunoscători să primim critica tovarășească a oamenilor de specialitate cu privire atît la cuprinsul lucrării, cît și la forma de prezentare a materialului.

Aducem mulțumiri colegului dr. N. Teodorescu pentru sugestiile prețioase pe care ni le-a dat la întocmirea acestei lucrări, pentru munca neobosită pe care a depus-o în redactarea amănunțită a lucrării.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA I

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

STRUCTURA ATOMULUI

Totalitatea corpurilor care ne înconjură constituie natura, lumea. Aceasta există în afară şi independent de conştiinţă, de senzaţii.

Dacă aceste corpuri din lumea care ne înconjură acţionează asupra organelor noastre de simţ, produc senzaţii corespunzătoare, senzaţii prin care ne dăm seama de existenţa materiei.

V.I. Lenin, în lucrarea sa „Materialism şi empiriocriticism", a definit materia astfel:

„Materia este categoria filozofică care desemnează realitatea obiectivă, dată omului prin senzaţiile lui, copiată, fotografiată, oglindită de senzaţii şi existentă independent de ele"[1].

Materia se găseşte în continuă mişcare, transformare (mişcarea trebuie înţeleasă sub toate formele ei). De altfel, nu se poate concepe materie fără mişcare, după cum nici mişcare fără materie. Diferitele forme de mişcare a materiei sînt studiate de ştiinţele naturii, printre care şi chimia.

Diferitele forme ale materiei, caracterizate prin proprietăţi specifice, în condiţii determinate, alcătuiesc substanţele. Acestea sînt infinit de variate, fiecare din ele avînd proprietăţi caracteristice („valori constante").

Despre compoziţia substanţelor s-au emis păreri cu mult înainte de era noastră. Astfel, filozoful indian Kaniada (500 î.e.n.) a afirmat că substanţele sînt formate din particule foarte mici, iar acestea la rîndul lor pot fi formate din particule şi mai mici, care nu mai pot fi divizate.

Filozofii greci antici Leucip, Democrit şi mai tîrziu Epicur au formulat concepţia despre atomi ca fiind cele mai mici particule indivizibile din care sînt formate toate substanţele. Dar această concepţie nu se baza pe experienţă, ea fiind pur speculativă, din care cauză ea s-a impus după multe secole.

Teoria atomică a fost dezvoltată mult mai tîrziu, după o perioadă îndelungată de dominaţie a concepţiilor idealiste despre materie. Astfel, în secolul al XVIII-lea, M.V. Lomonosov formulează principiile cele mai importante ale teoriei corpusculare a structurii materiei. Conform concepţiilor sale, orice substanţă (corp) este alcătuită din particule infinit de mici, care nu pot fi divizate pe cale fizică, particule care se pot atrage reciproc.

Deosebirile dintre aceste particule şi atragerea lor determină diversitatea substanţelor din natură.

---

[1] *V. I. Lenin* — Opere, vol. 14, Editura politică, Bucureşti, 1959, p. 120.

La Lomonosov găsim pentru prima dată noțiuni corespunzătoare atomilor și moleculelor. Astfel, el distinge două feluri de particule elementare ale materiei: „elemente", particule mai mici, corespunzătoare atomilor, și „corpusculi", particule mai mari, corespunzătoare moleculelor. Aceste particule elementare au dimensiuni foarte mici, imperceptibile pentru simțurile noastre, înzestrate cu mișcare (supuse legilor mecanicii), care determină toate schimbările suferite de diferitele substanțe.

Aceste previziuni geniale ale lui M.V. Lomonosov nu au putut fi verificate experimental pe vremea sa, ci numai după ce chimia și fizica au parcurs un drum lung, numai după ce au acumulat un vast material experimental. Descoperirea a numeroase substanțe, a legilor după care acestea se combină, au permis chimistului J. Dalton să pună bazele teoriei atomice (1803) sub aspect cantitativ, formulînd legea proporțiilor multiple.

Conform concepțiilor sale, substanțele sînt formate din „atomi proprii" (particule foarte mici), legați între ei prin forțe de atracție reciprocă. Corpurile simple sînt formate din „atomi simpli", indivizibili, iar cele compuse sînt formate din „atomi compuși", care se pot descompune în timpul reacțiilor chimice în atomii corpurilor simple. Fiecare atom este caracterizat prin forma și greutatea sa.

Pentru Dalton, atomul compus este format dintr-un număr mic de atomi simpli, greutatea atomului compus fiind egală cu suma greutăților atomilor simpli care îl formează.

Tot lui Dalton i se atribuie determinarea greutăților atomice relative, prin raportarea greutății atomului considerat la greutatea atomului de hidrogen.

În 1811, Avogadro pune bazele teoriei moleculare introducînd în chimie noțiunea de moleculă, pe care o definește ca cea mai mică particulă dintr-un corp care poate exista independentă.

Din nefericire, teoria lui Avogadro s-a impus mult mai tîrziu (1861), cînd chimistul italian Cannizzaro convoacă un congres al chimiștilor, la care s-a adoptat teoria structurii moleculare. La congresul de la Karlsruhe s-au dat următoarele definiții pentru atom și moleculă:

— „Atomul este cea mai mică particulă de element în moleculele corpurilor simple și compuse".

— „Molecula este cea mai mică particulă de materie capabilă să existe independent și care nu se poate diviza fără ca substanța respectivă să-și piardă principalele sale proprietăți chimice".

Cu ajutorul teoriei atomice și moleculare s-a putut preciza ulterior o noțiune deosebit de importantă pentru chimie, noțiunea de *element*.

Boyle introduce termenul de element pentru a defini corpurile simple, care nu mai pot fi descompuse pe cale chimică. La început, noțiunea de element s-a confundat cu noțiunea de corp simplu.

D.I. Mendeleev este unul din primii chimiști care face distincție netă între aceste două noțiuni, stabilind totodată și criteriile de diferențiere. Astfel, corpul simplu este un individ chimic, caracterizat prin proprietăți fizice și chimice determinate. Într-un proces chimic, corpul simplu își pierde în cea mai mare parte caracterele lui. Într-o combinație intră elementul constitutiv al corpului simplu. De exemplu, zincul metalic este un corp simplu; în combinația clorură de zinc intră elementul zinc, acesta neputînd fi confundat cu metalul zinc, care este corpul simplu.

Scanned with OKEN Scanner

O dată cu precizarea noțiunilor de atom și moleculă, elementul s-a identificat cu atomul, iar corpul simplu cu molecula.

Fiecare atom luat separat este un element chimic; îmbinarea atomilor duce la formarea corpurilor simple sau a corpurilor compuse (cînd atomii diferă între ei). Combinîndu-se, atomii exercită unii asupra altora influențe, ceea ce face ca molecula să nu reprezinte o simplă sumă a proprietăților atomilor componenți. De altfel, nici corpurile compuse nu reprezintă o simplă sumă a proprietăților elementelor componente. De exemplu, atomii de zinc și clor se găsesc în clorura de zinc într-o altă stare decît în corpurile simple zinc și clor.

Atomul și molecula, elementul, corpul simplu și corpul compus sînt așadar noțiuni pe care analistul le va folosi în mod curent în lucrările sale, dar care implică în același timp cunoașterea și explicarea altor fenomene, ceea ce îi va permite să pătrundă din ce în ce mai mult în sîmburele materiei.

Multă vreme s-a considerat atomul ca fiind o particulă unitară și indivizibilă. Descoperirile în domeniul fizicii de la sfîrșitul secolului al XIX-lea au arătat însă că atomul are o compoziție complexă.

La început s-a emis părerea că atomul de hidrogen este constituentul fundamental al celorlalți atomi. Această ipoteză a avut la bază observația că greutățile atomice ale multor elemente sînt numere întregi (greutatea atomului de hidrogen era considerată egală cu unitatea). Ipoteza aceasta a fost infirmată însă de datele experimentale obținute ulterior.

Astăzi se știe că atomul nu mai este unitatea indivizibilă a materiei, el avînd o structură discontinuă, putînd fi descompus în alte particule și mai mici.

Orice atom este format din două părți distincte, nucleu și electroni.

Fenomenul de electroliză a arătat că electricitatea este în strînsă legătură cu materia. La fel ca materia, electricitatea are o structură discontinuă, cea mai mică sarcină de electricitate fiind numită electron (electronul a fost descoperit de G. Johnstone Stoney, 1891, iar iuțeala și masa electronului au fost calculate de I.I. Thomson, 1897).

Studiul descărcărilor electrice în gaze rarefiate a probat că particula elementară a materiei este electronul (e^- sau θ).

Electronul se caracterizează prin sarcina sa electrică și masă (vezi și mai departe cele 4 caracteristici cuantice).

Masa electronului este de 1.836 de ori mai mică decît masa atomului de hidrogen (sau 0,000 549 din masa hidrogenului sau $9{,}107.10^{-28}$ g). Această valoare este masa de repaus; viteza electronului fiind aproximativ 6.10^9 cm/sec., masa lui în mișcare, conform principiului relativității, crește cu aproximativ 6%. Electronul este o particulă extrem de mică, raza sa fiind de ordinul 10^{-12} cm.

Valoarea sarcinii elementare de electricitate, adică a sarcinii electronului, a putut fi evaluată prima dată pe baza fenomenelor electrolitice. Descărcarea unui ion-gram monovalent necesitînd o sarcină egală cu un faraday (F), sarcina elementară este:

$$e = \frac{F}{N} = \frac{96.500 \text{ coulombi}}{6{,}023 \cdot 10^{23}} = 1{,}6 \cdot 10^{-19} \text{ coulombi}$$

sau:

$$e = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \; u.e.s.C.G.S.$$

sau:

$$= 1{,}759 \cdot 10^{7} \; u.e.m./g$$

Scanned with OKEN Scanner

Dovada că sarcina electronului este indivizibilă și are o valoare bine determinată a adus-o Millikan, care a pus la punct și prima metodă de determinare directă a sarcinii elementare a electronului.

În 1925 s-a descoperit că electronul posedă un moment unghiular, ca urmare a rotației în jurul axei sale; acest moment este „spinul electronului". Rezultă un moment magnetic dipolar, electronul avînd așadar proprietățile unui magnet foarte mic.

O dată descoperită existența electronului, era natural să se dovedească existența unei particule analoge de electricitate pozitivă, avînd masă și sarcină egale și de semn opus cu ale electronului. Această particulă (pozitronul) a fost descoperită de către Anderson în 1932.

NUCLEUL ATOMILOR

Datorită situării sale în centrul atomului, nucleul a scăpat multă vreme observației. Nucleul atomic devine o realitate verificată prin cuceririle științifice în jurul anului 1912, cînd s-au obținut dovezi convingătoare asupra existenței sale. Este de subliniat că lucrările lui H. Becquerel, care avea să confirme natura razelor X descoperite de Roentgen (1895), ale soților Pierre și Marie Curie și ale lui Ernest Rutherford au deschis drumul spre interiorul atomului, spre cunoașterea structurii sale.

Nucleul atomic determină proprietățile fizice ale atomului (elementului), adică acele proprietăți care depind de masă.

De altfel, cele mai importante caracteristici ale nucleului atomic sînt: *numărul de ordine* (care este dat de numărul sarcinilor pozitive), *masa* (masa electronilor este foarte mică, așa încît într-un calcul aproximativ poate fi neglijată) și *spinul nucleului*.

Numărul de ordine determină în același timp numărul și aranjarea electronilor în învelișul electronic al atomilor. De aici concluzia că numărul de ordine determină în întregime caracterul chimic al atomului, greutatea atomică neavînd decît o foarte slabă influență.

Fenomenul de radioactivitate a arătat că nucleele atomilor au o compoziție complexă, fiind formate din particule elementare identice.

Particulele care apar în timpul transmutațiilor atomice (helioni, protoni, neutroni, electroni și pozitroni) sînt constituenții nucleelor atomice. Numeroase argumente pledează, însă, în favoarea faptului că electronii și pozitronii există numai în afara nucleului atomic și iau naștere numai în momentul emisiei lor. Electronul ia naștere din neutron, dacă acesta din urmă se transformă în proton. Pozitronul ia naștere cînd protonul se transformă în neutron, în interiorul nucleului atomic. Dar aceasta duce la concluzia că atomul este format din protoni și neutroni (constituenți fundamentali ai nucleului atomic, numiți *nucleoni*), cei doi componenți putîndu-se transforma reciproc unul în altul.

Teoria aceasta, după care nucleele atomilor sînt formate din protoni și neutroni, a fost emisă în 1932, de Ivanenko și W. Heisenberg.

Numărul de ordine arată cîți protoni se găsesc în nucleu, iar diferența dintre numărul de masă (A) și numărul de ordine (Z) arată numărul neutronilor.

Scanned with OKEN Scanner

În baza acestei teorii, nucleele atomilor sînt formate numai din particule încărcate pozitiv şi particule neutre, particule care suferă respingeri electrostatice.

Cercetările au arătat că între particulele situate la distanţe foarte mici (aproximativ 10^{-13} cm) se exercită forţe de atracţie foarte puternice care compensează forţele de repulsie.

Datorită acestor forţe foarte mari se asigură coeziunea nucleului atomic.

Numărul protonilor şi al neutronilor determină totodată şi stabilitatea nucleelor. Astfel, toţi atomii în care numărul de protoni este egal cu cel al neutronilor au nucleele stabile. Cînd numărul neutronilor faţă de protoni este prea mare, stabilitatea este mai mică; elementele devin radioactive.

Neutronii determină existenţa *izotopilor*; aceştia sînt atomi diferiţi cu acelaşi număr de ordine (acelaşi număr de protoni), care se deosebesc între ei prin numărul de neutroni. Izotopii sînt, aşadar, atomi cu acelaşi număr de ordine, respectiv aceeaşi structură electronică şi proprietăţi chimice, dar care diferă între ei prin numărul de masă — greutatea atomică — adică prin numărul de neutroni.

Se cunosc nuclee care au aceeaşi greutate atomică, deci număr de masă identic, dar care diferă între ele prin numărul de ordine, adică prin numărul de protoni. Aceste elemente se numesc *izobare*.

Nucleele al căror număr de masă şi număr de ordine sînt diferite, dar care conţin acelaşi număr de neutroni (adică diferenţa A-Z este aceeaşi) se numesc *izotone*.

De exemplu:

$$\overset{18}{\underset{8}{O}} \quad \text{şi} \quad \overset{20}{\underset{10}{Ne}}$$

Masa nucleului nu reprezintă suma maselor particulelor elementare componente; masa nucleului este mai mică decît suma maselor constituenţilor, diferenţa fiind echivalentă cu energia degajată la formarea nucleului din nucleoni. Această diferenţă poartă numele de *defect de masă*. De exemplu:

a) Asocierea unui proton cu un neutron pentru a forma nucleul hidrogenului greu (sau deutonul) se face cu o variaţie apreciabilă a masei, această particulă avînd o stabilitate deosebită.

$$2{,}014\ 7 - (1{,}008\ 2 + 1{,}009\ 94) = -\ 0{,}002\ 44$$

b) Masa nucleului de heliu, determinată cu ajutorul spectrografului de masă, este 4,002 79; cea calculată este 4,033 04. Deci, diferenţa de 0,003 025 unităţi atomice de masă corespunde unei energii degajate de 28,20 MeV ($6{,}5 \cdot 10^8$ Kcal/atom-gram).

Aceeaşi cantitate de energie este necesară pentru dezintegrarea nucleului atomic.

În accepţiunea mecanicii cuantice, fiecare particulă materială se caracterizează prin momentul cantităţii de mişcare (spin).

Nucleul atomic are deci un spin care este dat de suma algebrică a spinilor particulelor elementare din nucleu (neutroni, protoni).

Fiecare particulă elementară are un spin de $\pm \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$ ($\frac{h}{2\pi}$ reprezintă unităţi de spin) şi deci spinul nucleelor atomilor cu număr par este un

Scanned with OKEN Scanner

număr întreg sau zero, iar al atomilor cu număr de masă impar este $n + \frac{1}{2}$ (număr „semiîntreg“).

Spinul nuclear dă naștere unui moment magnetic, care influențează în mică măsură mișcarea electronilor exteriori și care are ca urmare scindarea liniilor spectrale (structura hiperfină).

Spinul nu apare și nici nu dispare în nici un fel de transformare. Din această cauză, la transformarea unui proton în neutron și pozitron sau a neutronului în proton și electron trebuie să ia naștere și un neutrino[1], pentru a se păstra astfel principiul conservării spinului.

Spinul nuclear se manifestă și în proprietățile moleculelor poliatomice.

Din studiul frecvențelor radiațiilor, precum și al nucleelor atomice izomere rezultă că nucleele atomilor există în diferite stări cuantice. Trecerea dintr-o stare în alta este însoțită de degajarea unei cantități definite de energie.

Gamov (1930) a descris proprietățile nucleelor atomice prin folosirea „modelului de picătură“. El compară nucleele atomilor cu picături de lichid, între care găsește analogii, deși natura forțelor de atracție nu este aceeași.

După ce s-a arătat, în linii mari, care sînt componenții atomului, este necesar să se cunoască modul cum sînt organizați atomii, adică structura atomilor. Și aici fenomenul de radioactivitate a avut un rol deosebit în lămurirea problemei.

După cum se știe, în procesele radioactive au loc emisiuni de raze α, β, γ, fiecare din ele cu caracteristicile lor[2].

Razele α lăsate să treacă printr-o fantă îngustă produc asupra unei plăci fotografice sensibilizări care dau imagini diferite, după cum între fantă și placa fotografică există sau nu aer. În cazul cînd aerul a fost scos, se obține imaginea exactă a fantei (cu marginile nete), iar în cazul cînd există aer imaginea este mai mare (lată), marginea fiind mai mult sau mai puțin ștearsă.

Desigur că în primul caz particulele α neîntîlnind moleculele corpurilor din aer ajung la placă fără nici o deviere a direcției de propagare. În al doilea caz, din cauza ciocnirilor cu moleculele respective razele α își schimbă direcția lor inițială și după cum numărul de molecule ciocnite este mai mare, cu atît și difuziunea particulelor este mai accentuată („difuziunea particulelor α“, cum a fost numită de Rutherford).

Geiger și Marsden au continuat lucrările lui Rutherford, folosind în locul plăcii fotografice un ecran fluorescent, pe care se puteau observa particulele α.

---

[1] Neutrino este o particulă neutră din punct de vedere electric și cu masă extrem de mică.

[2] Razele α sînt un flux de particule α, adică de nuclee de heliu, avînd o masă de 4,002 și 2 sarcini pozitive. Au o putere mică de pătrundere, fiind deviate de un magnet. Viteza lor este ~ 20.000 km/sec. Au o mare putere de ionizare.

Razele β sînt formate din electroni în mișcare, au deci aceeași natură ca razele catodice; au o sarcină negativă, masa $5{,}4 \cdot 10^{-4}$ din masa atomului de hidrogen; viteza mare (circa 100 000 km/sec.), cu o putere mai mare de pătrundere decît a razelor α. În schimb, puterea de ionizare este de circa 1 000 de ori mai mică decît a razelor α. Sînt puternic deviate de un magnet.

Razele γ sînt radiații ondulatorii electromagnetice, de aceeași natură ca lumina și razele X, nu au sarcină electrică, nu sînt deviate de magnet, au o mare putere de pătrundere.

Scanned with OKEN Scanner

Prin această metodă mai sensibilă, ei au observat că în timp ce majoritatea covîrșitoare a particulelor α sufereau o schimbare neînsemnată a direcției lor, unele particule își schimbau direcția foarte mult. Experiențele au fost continuate folosind în locul aerului diverse plăci metalice (metale cu greutate atomică mică).

Pentru a se explica aceste deviații ale particulelor, înzestrate cu o viteză mare de propagare, trebuia să se presupună existența unor forțe extraordinar de mari. Trebuia să se presupună deci existența unor cîmpuri electrice de o intensitate suficientă pentru a exercita o astfel de influență.

În felul acesta au luat naștere modelele atomice, care căutau să redea prin ipoteze structura atomului.

Prima teorie asupra structurii atomului a fost dată de J.J. Thompson, care considera toți atomii formați din sarcini electrice; sarcinile negative (electronii) formează insulițe într-o substanță care umple tot volumul atomului și care este încărcat cu electricitate pozitivă. În acest mediu, electronii pot avea oscilații, cînd atomul emite unde electromagnetice, adică radiază lumină.

Forma atribuită de J.J. Thompson atomului este sferică, iar sarcina întregului atom este zero, adică sarcina pozitivă este compensată de sarcina negativă.

Acest model prezenta numeroase imperfecțiuni, neputînd explica o serie de fenomene (de exemplu radioactivitatea, difuziunea particulelor α etc.).

Acestea au dus la formularea unui nou model al atomului, dat de E. Rutherford.

După el, atomul este format dintr-un nucleu în care este concentrată aproape toată masa atomului și toată sarcina pozitivă. În jurul nucleului, la o anumită distanță, se află electronii într-o continuă mișcare.

Nucleul atomului ocupă numai o foarte mică parte din volumul atomului, iar sarcinile negative ale electronilor sînt complet neutralizate de către nucleu, încît orice atom este neutru din punct de vedere electric.

Atomul se aseamănă astfel cu sistemul solar, electronii fiind comparabili planetelor, iar nucleul, soarelui.

În 1913, Niels Bohr reia ipoteza atomului planetar și caută să calculeze nivelurile de energie din interiorul celui mai simplu atom, atomul de hidrogen, dînd postulatele ce-i poartă numele.

În primul postulat al lui N. Bohr se afirmă că electronul poate lua numai anumite stări bine determinate, în care nu absoarbe și nici nu radiază energie, numite stări staționare. Aceste stări sînt caracterizate printr-un conținut energetic bine determinat, care formează un șir discontinuu, discret (James Frank și Gustave Hertz vorbesc de discontinuitatea nivelurilor de energie ale atomului).

În al doilea postulat se admite că electronul absoarbe sau emite radiații numai atunci cînd trece de la o stare staționară la alta:

$$h\nu = E_m - E_k$$

Radiația este monocromatică, frecvența ei fiind dată de relația:

$$\nu = \frac{E_m - E_k}{h}$$

în care:

ν = frecvența radiației;
h = constanta Plank = $6{,}624 \cdot 10^{-27}$ erg·s.;
E_m = energia electronului pe nivelul M;
E_k = energia electronului pe nivelul K.

Emisia de energie (sub formă de energie radiantă) se produce cînd nivelul inițial are un conținut energetic mai ridicat; absorbția de energie se produce cînd nivelul inițial are un conținut energetic mai scăzut.

Pe baza acestui postulat se pot explica spectrele de linii discontinue ale atomilor.

În mișcarea lui în jurul nucleului, electronul parcurge o orbită circulară. În această mișcare el suferă o accelerație, ceea ce ar duce la o iradiere continuă de energie, apropiindu-se tot mai mult de nucleu, iar final s-ar prăbuși pe nucleu. Aceasta ar însemna că atomul este instabil.

Frecvența radiației emise ar trebui să fie identică cu frecvența de revoluție a electronului.

Aceasta ar corespunde electrodinamicii clasice, însă realitatea arată că spectrul este discontinuu, ceea ce face ca postulatele lui Bohr să fie incompatibile cu electrodinamica clasică.

Postulatele lui Bohr se explică cu ajutorul mecanicii cuantice.

Cel mai simplu dintre atomi este atomul de hidrogen, care este format dintr-un nucleu cu un singur proton și un electron care se învîrtește în jurul nucleului. Folosindu-se de postulatele sale, Bohr a calculat razele orbitelor permise pentru acest electron și a găsit că între ele se află un raport dat de numerele:

$$1^2 : 2^2 : 3^2 : \ldots n^2$$

Valoarea n este numărul cuantic principal.

În atomul de hidrogen, raza orbitei cea mai apropiată de nucleu este egală cu 0,53 Å, iar frecvențele de emisie calculate sînt egale cu cele găsite experimental, atunci cînd electronul sare de pe o orbită pe alta.

Teoria lui N. Bohr, deși a permis rezolvarea problemei poziției electronilor în diferiți atomi, nu a putut explica o serie de fenomene. A fost deci nevoie de o altă teorie.

Descoperirea experimentală a interferenței electronilor (C.J. Davisson și Germer, 1927) a dovedit că electronii care, în general, prezintă proprietățile unor corpusculi, în anumite condiții prezintă o natură ondulatorie. Această proprietate o prezintă toate particulele elementare.

Dualitatea undă-corpuscul este deci o contradicție dialectică, care dovedește în același timp unitatea acestor două forme de existență a materiei. Această contradicție a fost rezolvată de mecanica cuantică (mecanica ondulatorie).

Caracterul de undă și particulă este exprimat prin ecuația de echivalență (L. de Broglie):

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

în care:

λ = lungimea de undă;
h = constanta Plank;
m = masa particulei;
v = viteza.

Pe baza acestei relații a lui de Broglie, lungimea de undă a undelor asociate stă într-un raport invers proporțional cu masa și viteza particulelor. La particulele cu masă mare, lungimea de undă λ devine imperceptibil de mică, mecanica ondulatorie fiind fără importanță pentru comportarea corpurilor macroscopice. În schimb, pentru particulele foarte mici, mecanica ondulatorie dă suficiente explicații pentru o interpretare cît mai bună.

Prin teoria ondulatorie se explică și cele două postulate ale lui Bohr. Electronul se poate mișca numai pe anumite orbite egale cu un multiplu de număr întreg al lungimii de undă caracteristică sau proprie a sistemului vibratoriu, iar lipsa de radiație a electronului în mișcare se datorește repartiției uniforme a sarcinii electronice pe orbită[1], ca o consecință a undei electronice staționare; undele staționare electronice sînt tridimensionale. Fiecare undă electronică este reprezentată printr-o ecuație de undă — funcție de undă. Funcția de undă asociată cu mișcarea orbitală a electronului constituie ceea ce se numește orbital.

Nu este însă locul de a da mai multe explicații, scopul acestui manual nefiind de a face un studiu aprofundat al teoriilor fizico-chimice asupra structurii materiei.

Este de reținut însă că după N. Bohr orbitele sînt circulare, electronii putînd gravita numai pe orbite cu raze de o anumită mărime, orbite determinate, care satisfac anumite condiții de cuantificare.

Dar traiectoria circulară este numai un caz particular al mișcării unui mobil supus la forțe centrale invers proporționale cu pătratul distanței.

Din studiul spectrelor atomului de hidrogen cu ajutorul unui spectrograf cu putere mare de dispersie, s-a constatat că liniile spectrale apar formate din mai multe linii foarte apropiate între ele.

Pentru a explica această structură fină a liniilor spectrale, Sommerfeld a considerat posibilitatea mișcării electronului pe orbite eliptice, nucleul atomului găsindu-se într-unul din focare.

În cazul mișcării pe un cerc, condiția cuantică este ca momentul unghiular să fie $n\frac{h}{2\pi}$. Viteza electronului pe orbită poate fi descompusă în două componente: pe raza vectorie și pe o direcție perpendiculară pe ea. Se introduc două numere cuantice, n_a și n_r, relative la mișcarea azimutală și radială.

Se definesc deci:

n = număr cuantic principal; $l = n_a$ = numărul cuantic secundar, dar $l \leqslant n$.

Fiecare din cele două numere reprezintă condiția ca impulsul să fie un număr întreg de $\frac{h}{2\pi}$.

---

[1] În mecanica ondulatorie modernă, noțiunea de „orbită" are alt sens, diferit de cel dat de N. Bohr. Prin „orbită" se înțelege regiunea (sfera sau elipsa) din jurul nucleului în care electronul se găsește cu o frecvență medie.

Probabilitatea de stare a electronului poate fi exprimată cu ajutorul noțiunii de *nor electronic*. Electronul se mișcă atît de repede în jurul nucleului încît sarcina sa electrică poate fi reprezentată ca fiind „difuzată" într-un nor de electricitate negativă. Densitatea norului este mai mare acolo unde probabilitatea de stare a electronului este mai mare.

Prin aceasta, noțiunea de orbită electronică ca o linie sferică, bine determinată, este înlocuită în mecanica electronică cu noțiunea de nor electronic.

Scanned with OKEN Scanner

În teoria actuală asupra atomului, l poate lua valorile 0, 1, 2... $n-1$.

Din calculele făcute de Sommerfeld se poate deduce că la n oarecare corespund totdeauna: un cerc şi n-1 elipse, avînd axa mare egală cu diametrul cercului şi axele mici variabile. Poziţiile lor sînt evident diferite, centrul cercului fiind un focar al elipselor.

Energia electronului este aceeaşi, atît pe cerc cît şi pe cele n-1 elipse, deoarece energia depinde numai de numărul cuantic principal (n).

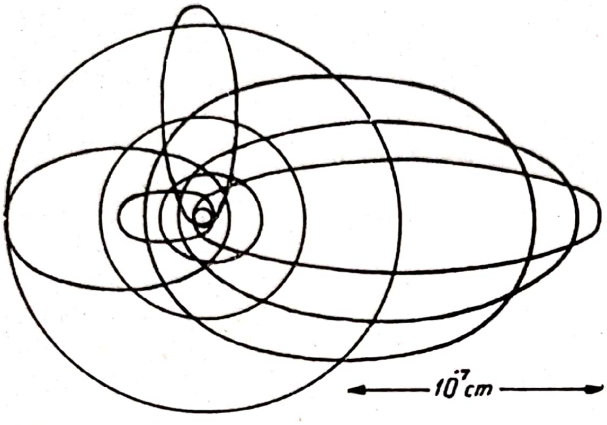


Fig. 1. — Orbitele electronice după Sommerfeld.

Aplicînd principiul relativităţii, prin care masa electronului variază cu viteza lui:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

şi ţinînd seama că viteza electronului pe elipsă este variabilă, Sommerfeld arată că variaţia masei pe traiectorie are ca rezultat deplasarea periheliului elipsei, transformînd traiectoria într-o rozetă.

Cele n-1 rozete nu mai sînt caracterizate prin aceeaşi energie; energiile electronului sînt puţin diferite de la o rozetă la alta. Diferenţele:

$$E_{n'} - E_{n_1} = h\nu_1$$
$$E_{n'} = E_{n_2} = h\nu_2 \text{ etc.}$$

dau n radiaţii monocromatice de frecvenţe foarte apropiate, adică linii spectrale foarte apropiate între ele.

Cînd electronul cade pe nivelul $n = 1$, se emite o singură radiaţie (singulet); nivelului $n = 2$ îi corespund două radiaţii (dublet); nivelului $n = 3$(triplet) etc.

Deşi teoria lui Sommerfeld perfecţionează teoria lui Bohr, totuşi cu ajutorul ei nu se pot explica toate radiaţiile din spectru.

În teoriile actuale, bazate pe mecanica cuantică şi ondulatorie, electronul este caracterizat prin 4 numere cuantice:

1. Numărul cuantic principal n, care poate avea valorile numerelor întregi 1, 2, ,3, 4,...n şi care determină straturile de electroni K, L, M, N, etc. Numărul cuantic principal n determină nivelul principal de energie corespunzător cercului de ordinul n din teoria lui Bohr.

Valoarea $n = 1$ corespunde celui mai scăzut nivel de energie, notat cu litera K; valoarea 2 corespunde nivelului L etc.

2. Numărul cuantic secundar l (azimutal, orbital), care caracterizează momentul cantităţii de mişcare a electronului în raport cu centrul orbitei. El determină forma orbitei (norului electronic) şi substratul electric. Numărul cuantic secundar poate lua, pentru un număr cuantic principal n dat, toate valorile întregi: 0, 1, 2,... n-1 (sau s, p, d, f, g, h). Astfel, dacă numărul cuantic principal este egal cu 1, cel secundar va fi egal cu zero, orbita avînd forma unei sfere; dacă $n = 2$, poate avea valorile 0, 1; în cazul cînd $n = 3$, poate avea valorile 0, 1, 2 etc.

Scanned with OKEN Scanner

3. Numărul cuantic al spinului s. Dacă se introduce în flacăra unui bec Bunsen o sare de sodiu, flacăra se colorează în galben. La spectroscopul obișnuit se observă o linie puternic colorată în galben. Dacă se foloește un spectroscop cu o putere mare de dispersie, linia apare dedublată (5 891,78 Å și 5 897,76 Å).

Această dedublare a liniilor spectrale a putut fi explicată prin ipoteza lui S. Goudsmit și G.E. Uhlenbeck (1925), în care se afirmă că electronul se rotește în jurul propriei sale axe. Această mișcare, analogă cu a unei planete în jurul axei sale, poartă numele de *spinul electronului*. Momentul de rotație în jurul axei este cuantificat și valoarea lui este $\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$.

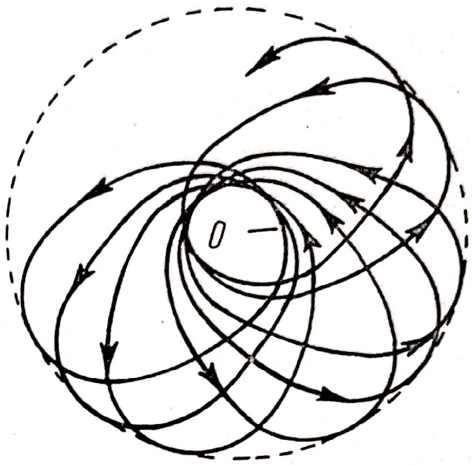


Fig. 2. — Traiectoria electronului în mișcarea lui în jurul nucleului.

Dar mișcarea de rotație în jurul axei nu poate avea decît două sensuri: sensul mișcării în jurul nucleului și sensul contrar, deci rezultă două valori:

$$+\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{\pi 2} \quad \text{și} \quad -\frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

adică există două radiații.

Aceasta înseamnă că numărul cuantic de spin pentru fiecare electron poate lua numai două valori: $s = +\frac{1}{2}$ și $s = -\frac{1}{2}$ (axa spinului electronului este paralelă cu axa de rotație a orbitei electronice, $s = +\frac{1}{2}$, sau este antiparalelă cu aceasta, $s = -\frac{1}{2}$).

Electronii posedă deci un moment al cantității de mișcare, care însumează momentul rotației lor pe orbită în jurul nucleului și momentul rotației în jurul axei lor (impuls orbital și impuls al spinului).

Pentru un număr cuantic principal dat, măsura impulsului orbital (în unități $\frac{h}{2\pi}$) este numărul cuantic secundar (l), iar cea a impulsului spinului este numărul cuantic de spin (s). Suma vectorială a acestora dă momentul total al cantității de mișcare a unui electron:

$$j \frac{h}{2\pi}$$

în care: $j = l + s$ = număr cuantic intern.

Numărul cuantic intern poate lua numai valori pozitive, și anume trebuie să fie multiplu impar de $\frac{1}{2}$ (adică $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$ etc.).

Datorită spinului, fiecare nivel al unui electron se scindează în două subniveluri apropiate unul de celălalt (scindare în dublet), pentru care:

$$j_1 = l + \frac{1}{2}, \text{ respectiv } j_2 = l - \frac{1}{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemple:

1 electron $\pm\frac{1}{2}$ = impuls total de rotație						
0	s	$0 \pm \frac{1}{2}$	$\pm\frac{1}{2}$			
1	p	$1 \pm \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$		
2	d	$2 \pm \frac{1}{2}$		$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	
3	f	$3 \pm \frac{1}{2}$			$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$

4. Numărul cuantic magnetic m. După teoria lui Bohr, electronul atomului de hidrogen se rotește în jurul nucleului. În felul acesta el formează un magnet.

Momentul de rotație a electronului poate avea numai anumite direcții față de aceea a cîmpului magnetic exterior: proiecția momentului pe direcția cîmpului trebuie să fie un multiplu de $\frac{h}{2\pi}$. Se introduce astfel un nou număr cuantic, numit magnetic, întrucît el este datorit orientării momentelor magnetice într-un cîmp magnetic exterior. Acest număr se deduce din numărul cuantic secundar, putînd avea valorile:

$$+l,\ +(l-1),\ +(l-2)\ldots 0\ldots -(l-2),\ -(l-1),\ -l.$$

De exemplu, dacă direcția cîmpului exterior este H și $l = 3$, avem următoarele poziții posibile:

$$-3,\ -2,\ -1,\ 0,\ 1,\ 2,\ 3.$$

Acest număr împreună cu celelalte trei dă numărul de electroni posibili pe diferitele niveluri de energie și dă astfel o imagine a structurii atomilor.

După cum s-a arătat mai sus, fiecare electron se caracterizează prin 4 numere cuantice: n, l, s, m.

Primul (n) caracterizează o anumită familie de orbite, l orbita însăși, s influența spinului și m orientarea atomului față de cîmpul exterior.

Principiul lui Wolfgang Pauli afirmă că într-un atom nu pot exista doi electroni care să aibă toate cele 4 numere cuantice egale, ci electronii diferă cel puțin printr-un număr cuantic („principiul de excluzie" al lui W. Pauli).

În baza acestui principiu, numărul Z de electroni care pot ocupa un anumit înveliș sau strat electronic (corespunzător unui n anumit) este limitat.

În tabelul I se dau toate valorile posibile ale numerelor cuantice pentru primele 4 învelișuri electronice (K, L, M, N).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul I

Valorile numerelor cuantice pentru primele patru învelișuri electronice

Strat și substrat	n	l	s	m	Numărul de electroni	
K	1	0	1/2	$\pm\frac{1}{2}$	2 s	2
I	2	0	1/2	$\pm\frac{1}{2}$	2 (s)	8
L II		1	1/2	$\pm\frac{1}{2}$	6 (p)	
III			3/2	$\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$		
I	3	0	1/2	$\pm\frac{1}{2}$	2 (s)	18
II		1	1/2	$\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	6 (p)	
M III			3/2	$\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$		
IV		2	3/2	$\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	10 (d)	
V			5/2	$\pm\frac{5}{2}$ $\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$		
I	4	0	1/2	$\pm\frac{1}{2}$	2 (s)	32
II		1	1/2	$\pm\frac{1}{2}$	6 (p)	
III			3/2	$\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$		
N IV		2	3/2	$\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	10 (d)	
V			5/2	$\pm\frac{5}{2}$ $\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$		
VI			5/2	$\pm\frac{5}{2}$ $\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$	14 (f)	
VII			7/2	$\pm\frac{7}{2}$ $\pm\frac{5}{2}$ $\pm\frac{3}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$		

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula numărul total de electroni care se pot găsi pe un înveliș întreg va trebui să se facă suma expresiilor de acest fel pentru toate valorile posibile ale lui l (de la $l = 0$ la $l = (n - 1)$.

$$Z_n = \sum_0^{n-1} 2\,(2l + 1) = 2 \sum_0^{n-1} (l + 1)$$

$$Z_n = 2n^2$$

Dînd lui n valorile 1, 2, 3, 4, se obțin pentru Z_n valorile 2, 8, 18, 32... adică tocmai numărul de elemente dintr-o perioadă din sistemul lui Mendeleev.

Tabelul II

Repartizarea electronilor pe învelișurile electronice și substraturi

Z_n	n	l				
		0	1	2	3	4
2	1	2	—	—	—	—
8	2	2	6	—	—	—
18	3	2	6	10	—	—
32	4	2	6	10	14	—
50	5	2	6	10	14	18

Repartizarea electronilor pe învelișurile electronice și substraturi este dată în tabelul II.

Este însă de observat că așezarea electronilor în diferitele învelișuri nu se face într-o ordine strictă, indicată de tabelele I și II, ci ordinea de aranjare este determinată în primul rînd de condițiile energetice, adică aranjarea electronilor se face totdeauna în așa fel, încît energia totală să fie cea mai mică posibilă (vezi clasificarea elementelor).

În concluzie, electronii se pot mișca în jurul nucleului pe orbite circulare sau eliptice, precum și în jurul propriilor lor axe. Electronii sînt distribuiți în subgrupe (fiecare subgrupă corespunde unei anumite forme a orbitei eliptice).

Este însă de menționat că în prezent se consideră că electronii nu se mișcă exact pe orbite determinate; se admite „difuziunea" acestor orbite. De altfel se știe că nu există niciodată atomi izolați, atomii fiind totdeauna înconjurați de alți atomi. Aceasta determină acțiuni reciproce ale atomilor, cîmpurile electrice create de nuclee și electroni influențînd astfel stările electronice ale atomilor vecini. Drept consecință, electronul nu se va roti exact pe o orbită determinată, ci va fi permanent deviat de la aceasta în diferite direcții (ținîndu-se seama de viteza mare de rotație a electronilor în atomi — circa $10^{13} - 10^{15}$ rotații pe secundă — se obișnuiește să se reprezinte o orbită ca un nor electronic, cu densități diferite).

Se constată, de asemenea, că subgrupele electronice complete au un număr pereche de electroni, ceea ce traduce tendința electronilor de a se cupla cîte 2 (împerechere), cînd se produce o compensare parțială a cîmpurilor magnetice create prin rotație, cu eliberarea unei cantități de energie de către atom. În felul acesta, stabilitatea atomului devine mai mare.

Cunoscîndu-se structura atomilor, se pot prevedea cu multă ușurință proprietățile elementelor, deci se poate face un studiu sistematic și corect al atomilor.

Scanned with OKEN Scanner

VALENȚA ELEMENTELOR ȘI LEGĂTURILE CHIMICE

După cum s-a arătat, atomul are o structură complexă fiind format din particule mai mici; el este componentul elementar al moleculei.

Molecula este cea mai mică particulă materială care poate exista liberă în natură și care păstrează proprietățile corpului căruia îi aparține. Dar noțiunea de moleculă nu-și păstrează propriu-zis semnificația strictă decît în stare gazoasă, cînd ea constituie într-adevăr o entitate fizică.

În starea lichidă și mai ales solidă, se poate întîmpla ca individualitatea moleculei să se piardă cu desăvîrșire, astfel că pentru aceste stări formula brută convențională dată unei anumite substanțe reprezintă mai degrabă compoziția acesteia, decît adevărata ei mărime moleculară.

Moleculele de gaz sînt formate dintr-un număr nu prea mare de atomi, menținuți laolaltă de forțe puternice care nu exercită însă atracție asupra moleculelor din jurul lor (gaze perfecte), sau atracția exercitată este mică în comparație cu interacțiunea din interiorul moleculei (gaze reale).

În lichide și solide interacțiunea moleculelor este mult mai puternică și, chiar în condițiile agitației termice, substanța prezintă coeziune. În aceste din urmă sisteme, forța de atracție nu acționează numai asupra atomilor din aceeași moleculă, ci se extinde asupra atomilor moleculelor învecinate. Cu cît această acțiune este mai puternică, cu atît mai mult dispare deosebirea dintre atomii aflați în aceeași moleculă și atomii din molecule diferite. În starea solidă, în cazul a numeroase cristale, atomii acționează cu forțe egale asupra atomilor aflați în jurul lor, în așa fel încît atomii nu se mai găsesc grupați în molecule, noțiunea de moleculă pierzîndu-și sensul.

Concepția despre legătura atomilor în interiorul moleculei (valența) a evoluat paralel cu dezvoltarea chimiei ca știință. Numeroasele concepții nu au răspuns decît la unele întrebări și nici astăzi această problemă nu este rezolvată. Metodele fizico-chimice de analiză care s-au dezvoltat în ultimele decenii au permis un studiu mai sistematic și amănunțit asupra structurii moleculelor. Astfel, studiul spectrelor, studiul interferenței razelor Roentgen și a razelor de electroni, studiul fenomenelor dielectrice și al proprietăților magnetice etc. au permis să se adune numeroase date în legătură cu forma și dimensiunile moleculelor, a forțelor interatomice, descoperirea structurii rețelelor cristaline etc.

Cunoștințele în ceea ce privește forma geometrică a moleculelor sînt destul de precise; mai puțin complete și exacte sînt cunoștințele în ceea ce privește natura legăturii chimice. Deși metoda elaborată de mecanica cuan-

Scanned with OKEN Scanner

tică a permis înregistrarea de progrese substanțiale, rezolvarea problemei este încă departe de a satisface cerințele chimiei.

Se admite astăzi că legătura chimică dintre atomi se realizează prin intermediul învelișului electronic exterior.

După cum se știe, atomii gazelor inerte se caracterizează prin inerție, neputîndu-se combina nici cu atomi de același fel și nici cu atomi diferiți și, ca urmare, moleculele gazelor inerte sînt monoatomice.

Această comportare arată că atomii gazelor inerte au configurația electronică cea mai stabilă. Aceasta înseamnă că în jurul atomilor gazelor nobile nu există cîmpuri de forță mai mari, adică sarcinile electrice din interior creează cîmpuri care se compensează reciproc și nu se manifestă în exterior.

Atomii care au configurația s^2p^6 a stratului electronic exterior au stabilitatea cea mai mare (cu excepția atomului de heliu, care are configurația învelișului electronic s^2).

Atomii care au o altă configurație tind să capete această configurație s^2p^6, ceea ce se poate realiza în mai multe feluri, de unde și tipurile de legături chimice între atomii componenți ai unei molecule.

Se admit astăzi trei tipuri de legături chimice:

a) legături ionice sau electrovalențe,

b) legături atomice sau covalențe,

c) legături metalice.

La acestea, unii autori adaugă și tipul de legătură *van der Waals*, dar acestea sînt prea slabe spre a fi considerate ca al 4-lea tip de legătură.

Primele două feluri de legături se caracterizează prin aceea că pot lega un număr bine determinat de atomi.

Toate tipurile de legături chimice se caracterizează prin energia necesară pentru ruperea lor (energia de legătură). În cazul legăturilor ionice și a celor covalente, acestea au valori mari (20—200 Kcal./mol), pe cînd în cazul legăturilor van der Waals valorile sînt mult mai mici (0,02—2 Kcal./mol).

În cele ce urmează se trec în revistă cele patru tipuri de legături, pentru a scoate în evidență caracterele lor esențiale. Totodată se arată modul lor de reprezentare.

LEGĂTURA IONICĂ (ELECTROVALENȚA)

Legătura ionică se stabilește între atomi sau radicali încărcați electric; se formează deci ioni și între aceștia au loc atracții electrostatice.

Prima explicație a formării combinațiilor ionice, pe baza „atomului Bohr" a fost dată de Kossel și Lewis.

După Kossel, atomii care nu au configurația electronică exterioară de 8 electroni (cu excepția celor din prima perioadă a sistemului periodic al lui Mendeleev) tind să capete această configurație.

Astfel, elementele din grupa a VII-a a sistemului periodic care au învelișul exterior de 7 electroni, manifestă tendința de a fixa un electron formînd un ion negativ monovalent.

Toate elementele care au tendința de a fixa electroni pentru a se transforma în ioni sînt electronegative.

Energia necesară pentru formarea unui ion negativ se numește afinitate pentru electroni și se raportează de obicei la un ion-gram. Formarea ionilor negativi monovalenți cu configurația de gaz inert este însoțită de o dega-

Scanned with OKEN Scanner

jare de energie și deci afinitatea acestora pentru electroni are o valoare negativă.

Afinitatea pentru electroni a ionilor negativi bivalenți are o valoare pozitivă, adică pentru formarea acestora trebuie să se efectueze un lucru mecanic (din cauza repulsiei care apare după formarea ionului monovalent, la captarea primului electron).

În soluție se cunosc foarte puțini ioni monoatomici bivalenți negativi (ei se întîlnesc în cristale). Ioni cu valență mai mare nu se întîlnesc, deoarece trei electroni suplimentari slăbesc atît de mult învelișul electronic, încît acesta își pierde stabilitatea.

Elementele din grupa I a sistemului periodic, avînd un singur electron pe ultimul înveliș, tind să piardă acest electron, formînd un ion pozitiv monovalent, care are configurația electronică exterioară a unui gaz nobil[1].

Elementele care au tendința de a pierde electroni pentru a forma ioni pozitivi sînt elemente electropozitive.

Formarea ionilor pozitivi necesită cheltuirea energiei de ionizare, care poate fi determinată direct prin metoda ciocnirilor cu electroni sau prin studiul spectrelor, pe baza principiului frecvenței al lui Bohr. (Energia de ionizare este măsurată prin lucrul mecanic care trebuie efectuat pentru a învinge atracția nucleului atomic, cu scopul de a îndepărta electronul din atom; ea se măsoară în electroni-volți.)

Metalele alcaline au cele mai mici energii de ionizare, ceea ce înseamnă că se poate smulge cu cea mai mare ușurință un electron. Metalele alcaline sînt elementele cele mai electropozitive. În grupa lor energia de ionizare este cu atît mai mică cu cît numărul lor de ordine este mai mare (respectiv greutatea atomică este mai mare).

Din atomi se pot smulge și mai mulți electroni, dar energiile de ionizare devin din ce în ce mai mari. A doua și a treia energie de ionizare cresc foarte mult, deoarece al doilea, respectiv al treilea electron trebuie smuls dintr-un ion cu sarcină pozitivă și deci este necesară încă o forță care să învingă atracția între ionul pozitiv și electron.

De regulă, energia de ionizare crește considerabil o dată cu valența ionului format. Din această cauză nu se cunosc ioni pozitivi cu valență mai mare de patru, aceștia neputînd fi obținuți decît de la atomi mai mari.

Este de observat că smulgerea unui electron de pe un înveliș complet necesită o energie mai mică; pentru a smulge doi sau mai mulți electroni energiile de ionizare cresc mult (de exemplu la beriliu energiile de ionizare sînt respectiv: 9,28 pentru primul electron, 18,12 pentru al doilea electron și 153,11 pentru al treilea electron).

Tabelul I

Afinitatea pentru electron (E_e) a cîtorva elemente.

F	—	4,12
Cl	—	3,78
Br	—	3,55
J	—	3,22
O	+	6,5
S	+	4,4

[1] Sau altă configurație — vezi capitolul „Ionii".

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se arăta formarea legăturii ionice, se va lua un exemplu. Clorul reacţionează cu sodiul pentru a forma clorura de sodiu. Atomul de sodiu avînd un electron pe ultimul înveliş manifestă tendinţa de a-şi pierde electronul, pentru a se transforma în ion pozitiv monovalent. Avînd 7 electroni pe stratul periferic, atomul de clor fixează electronul de la atomul de sodiu, formînd ionul negativ de clor:

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}\cdot \; + \; \dot{Na} \longrightarrow Na^{+} \; + \; Cl^{-}$$

Energia de ionizare necesară formării combinaţiei ionice este furnizată de afinitatea pentru electron precum şi de atracţia dintre cei doi ioni care s-au format (forţe electrostatice între două sarcini electrice de sens contrar).

În cazul clorurii de sodiu, energia de ionizare este de 5,11 e.V. (respectiv energia de ionizare a atomului de sodiu), 3,78 e.V. fiind daţi de afinitatea atomului de clor pentru electron, iar diferenţa pînă la 5,11 adică 1,33 e.V. sînt daţi de atracţia electrostatică a ionilor de sodiu şi clor. Această energie de legătură a moleculelor formate din ioni poate fi calculată cu ajutorul legii lui Coulomb:

$$E = \frac{e_1 \cdot e_2}{R} N$$

sau:

$$E = N \frac{e^2}{r_0}$$

În care:

N = numărul lui Avogadro $= 6{,}023 \cdot 10^{23}$; e = sarcina electrică elementară (cantitatea cea mai mică posibilă de electricitate cu care se poate încărca un corp material $= 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ unităţi electrostatice) şi r_0 = distanţa dintre cei doi ioni componenţi ai moleculei ionice.

În cazul clorurii de sodiu energia de legătură este:

$$E = 6{,}023 \cdot 10^{23} \frac{(4{,}80 \cdot 10^{-10})^2}{2{,}5 \cdot 10^{-8}} = 5{,}547 \cdot 10^{12} \text{ erg/mol.}$$

Această energie în erg/mol se poate transforma în Kcal./mol. prin înmulţire cu $2{,}39.10^{-11}$.

La corpurile în stare cristalină, ionii sînt înconjuraţi din mai multe părţi de ioni cu sarcină opusă. Se produce o deformare a învelişurilor electronice, dar aceasta este foarte mică.

De exemplu, în molecula de clorură de sodiu în stare gazoasă distanţa dintre cele două nuclee este de 2,50Å, pe cînd în stare solidă (în cristalele de sare gemă) este de 2,8 Å.

La combinaţiile tipic ionice (de exemplu halogenurile metalelor alcaline) legătura chimică este realizată prin atracţia electrostatică între ioni de sens contrar.

Combinaţiile ionice în stare cristalină şi în topitură sînt formate numai din ioni şi nu din molecule.

În stare gazoasă, însă, se găsesc perechi de ioni care constituie moleculele, ionii saturîndu-se reciproc. Aceasta înseamnă că în starea gazoasă poate fi vorba de valenţă („saturaţie chimică"), spre deosebire de stare cristalină şi topitură, unde nu poate fi vorba de valenţă propriu-zisă, întrucît forţele electrostatice nu dispun de proprietatea capabilă de a da saturaţia caracteristică forţelor chimice.

Scanned with OKEN Scanner

În starea gazoasă se formează *dipoli*, care, atunci cînd se apropie între ei, se exercită o acţiune reciprocă corespunzătoare forţelor van der Waals.

În general, dipolmomentul moleculelor ionice binare este foarte mare, fapt care a determinat ca aceste combinaţii ionice să fie numite şi combinaţii *polare* sau *heteropolare*. Denumirea a devenit mai puţin potrivită, deoarece sînt numeroase combinaţii covalente care au dipolmomente mari, după cum şi unele combinaţii ionice, datorită formei lor simetrice au dipolmomente mici.

Combinaţia polară este caracterizată printr-o repartiţie nesimetrică a sarcinilor pozitive şi negative, astfel că centrul de greutate al primelor nu se confundă cu centrul de greutate al ultimelor.

Este de menţionat, de asemenea, că ionii exercită forţe de atracţie şi asupra unor molecule polare (covalente), orientînd spre ei dipolii cu sarcină contrară. Se formează în acest caz legături *ion-dipol*, cu ajutorul cărora se explică astăzi acţiunea dizolvanţilor asupra electroliţilor (vezi fenomenul de disociere electrolitică).

În stare solidă, substanţele cu molecula ionică conduc foarte puţin curentul electric, ceea ce arată imobilitatea (sau mobilitatea foarte redusă(a ionilor. În schimb în topitură, datorită mobilităţii foarte mari a ionilor, conductibilitatea electrică este foarte mare.

Combinaţiile ionice au — de asemenea — următoarele caractere:

a) au un punct de topire şi fierbere ridicat (atracţia dintre ioni fiind mare),

b) se dizolvă, în general, în apă şi dizolvanţi polari, eliberînd ionii.

Aşa cum s-a arătat mai sus, moleculele substanţelor ionice sînt caracterizate prin energia de legătură, care este în raport invers cu distanţa dintre nucleele celor doi ioni, adică cu diametrul ionic.

Pentru a sprijini această afirmaţie, considerăm seria bazelor metalelor alcaline: $LiOH < NaOH < RbOH < CsOH$.

Rezultă că CsOH este o bază mult mai puternică decît LiOH, fiind cea mai tare din această serie, deoarece cesiul are diametrul ionic cel mai mare, faţă de celelalte elemente alcaline.

Gradul de disociere a substanţelor ionice este însă determinat şi de mărimea sarcinii electrice.

Astfel în seria bazelor:

$$NaOH > Mg(OH)_2 > Al(OH)_3$$

se poate constata cu uşurinţă că $Al(OH)_3$, în care Al^{3+} are sarcina cea mai mare (totodată şi raza ionului mai mică), este cea mai slabă bază din cele trei citate.

În concluzie, legătura ionică se realizează între atomi cu caracter metalic pronunţat (puternic electropozitive) şi atomi cu caracter metaloidic puternic (puternic electronegative), şi anume între ionii de sens contrar ai acestor elemente.

LEGĂTURA COVALENTĂ (LEGĂTURA PRIN PERECHE DE ELECTRONI)

Al doilea tip de legătură chimică între atomii componenţi ai moleculelor este legătura covalentă.

Teoria lui Kossel este aplicabilă numai în cazul combinaţiilor între elemente cu caractere net diferite, între un element puternic electropozitiv şi un altul puternic electronegativ.

Scanned with OKEN Scanner

În combinațiile elementelor cu electronegativitate puțin diferită, teoria lui Kossel nu s-a dovedit valabilă.

Încercările de generalizare a teoriei electrostatice a legăturilor s-au lovit de situații deosebite, mai ales în chimia organică.

Teoria asupra legăturilor între atomi de același fel sau cu electronegativitate apropiată a fost stabilită de G.N. Lewis (1916), completată de Langmuir (1919) și apoi explicată prin mecanica cuantică (Heitler, London 1927).

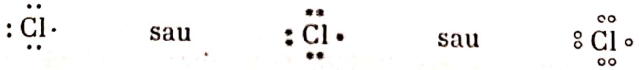
Teoria lui Lewis, „teoria octetului", așa cum a numit-o Langmuir, are ca principiu: doi atomi participanți la legătură pun în comun electroni pentru a-și completa învelișurile electronice stabile (sau mai stabile), electronii comuni aparținînd ambilor atomi participanți la legătură.

Așa cum afirmă Lewis, electronii din straturile superficiale ale atomilor manifestă tendința de a se redistribui între atomii participanți la legătură, cu scopul formării de noi aranjamente electronice mai stabile.

De exemplu, în molecula de clor cei doi atomi conțin cîte 7 electroni în stratul periferic M. Cum gazul rar cel mai apropiat (argon) are 8 electroni pe stratul M, fiind stabil din punct de vedere chimic, fiecare atom de clor trebuie să cîștige un electron pentru a căpăta configurația argonului.

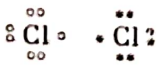
Dar, neexistînd nici un atom capabil să piardă electroni, se ajunge la configurația gazului inert prin punerea în comun de către fiecare atom de clor a cîte unui electron, formîndu-se un dublet electronic comun, care aparține celor doi atomi de clor.

Convențional, se notează simbolul elementului înconjurat de electronii stratului ultim[1], notați prin puncte, asteriscuri sau cerculețe mici:



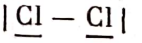
Observație. Deși reprezentarea aceasta este statică, totuși ea permite o înțelegere a formulării moleculelor cu legătură covalentă.

Reprezentînd molecula de clor astfel:

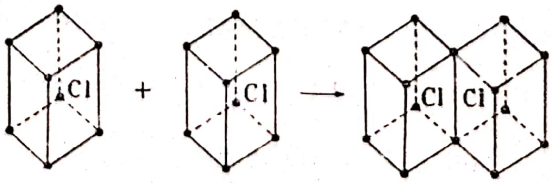


se constată formarea dubletului electronic al legăturii covalente care aparține celor doi atomi de clor; acești doi electroni împreună cu cei 12 electroni ai atomilor de clor formează două octete.

Dubletul electronic se reprezintă convențional printr-o linie, numită linie de covalență. Tot așa se reprezintă și dubletele electronice neparticipante la legături, astfel că formula moleculei de clor se mai poate reprezenta și astfel:



[1] Lewis dă următoarea schemă pentru molecula de clor:



figurîndu-se numai stratul exterior electronic. Această formulare a fost înlocuită de schema-plan propusă de Langmuir.

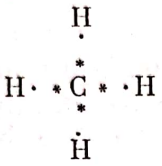
În acest caz repartiția electronilor între cei doi atomi de clor este simetrică, adică legătura nu reprezintă un moment electric. Aceasta înseamnă că cei doi electroni de legătură (covalentă) aparțin în măsură egală celor doi atomi. Molecula aceasta este *nepolară*.

Așa este în general cazul moleculelor de corpi simpli. De exemplu:

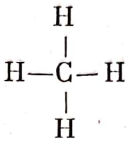
sau $|\overline{O} = \overline{O}|$

sau $|N \equiv N|$

Tot nepolare sînt și unele molecule de substanțe compuse. De exemplu:

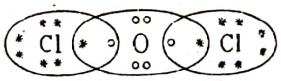


sau



În această combinație distribuția electronilor este simetrică, deși atomii sînt diferiți.

În cazul cînd se unesc atomi cu electronegativitatea diferită legătura se realizează tot prin covalențe (punere în comun de electroni). De exemplu:



sau $|\overline{Cl}—O—\overline{Cl}|$

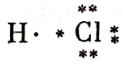
Dar aci dubletele electronice de covalență aparțin mai mult oxigenului decît clorului, repartiția electronilor fiind nesimetrică. Atomul de oxigen capătă o polaritate negativă, în timp ce atomul de clor o polaritate pozitivă.

Molecula astfel formată este polară.

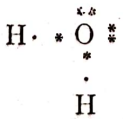
De altfel mulți cercetători consideră legătura ionică și legătura covalent nepolară ca extreme ale legăturii între atomi, legătura covalent polară fiind intermediară între cele două feluri de legături.

Polaritatea moleculelor poate fi mai mult sau mai puțin pronunțată după cum electronii sînt mai mult sau mai puțin atrași.

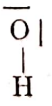
Alte exemple de molecule polare sînt:



sau $H - \overline{Cl}|$

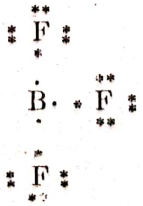


sau



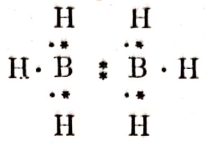
Este de semnalat că atomii participanți la stabilirea legăturilor nu dobîndesc în toate cazurile configurația atomilor gazelor inerte.

De exemplu, în fluorura de bor atomul de bor capătă o configurație cu 6 electroni periferici:



În unele cazuri se admite pe lîngă covalența tipică existența unor legături mai slabe, prin unul sau trei electroni.

De exemplu în hidrura de bor:

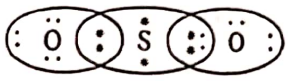


doi atomi de hidrogen sînt legați de bor printr-un singur electron (electronul lor de valență), 6 electroni disponibili ai celor doi atomi de bor luînd parte 2 pentru legarea a doi atomi de bor între ei și 4 pentru a forma legături covalente normale cu 4 atomi de hidrogen.

Legătura covalent-coordinativă (recent „legătura dipolară", Ingold).

Sînt cazuri cînd atomii participanți la legătură sînt saturați electronic; în acest caz electronii de legătură sînt dați de un singur atom. Și în acest caz se realizează o legătură covalentă, dar spre deosebire de covalența obișnuită, în care electronii sînt dați de ambii atomi participanți la legătură, perechea de electroni în acest caz provine de la același atom. Aceste legături sînt cunoscute sub numele de *legături coordinative (covalență de coordinație)*, numite uneori *semipolare* (așa cum a propus Lowry).

De exemplu:

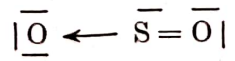


Deși între legătura covalentă obișnuită și legătura coordinativă nu există deosebiri esențiale, totuși legătura coordinativă produce o asimetrie în distribuirea sarcinilor pozitive și negative, ceea ce determină o polaritate mai mult sau mai puțin pronunțată. De aci și numele de legătură semipolară sau semiionică.

Trebuie subliniat însă că nu se formează ioni, denumirile mai sus amintite fiind mai puțin proprii.

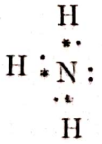
Atomul prin al cărui dublet de electroni ia naștere legătura coordinativă se numește „donor", iar atomul care se leagă prin dubletul de electroni al donorului se numește „acceptor". Legătura coordinativă se reprezintă printr-o săgeată îndreptată de la donor spre acceptor.

De exemplu:

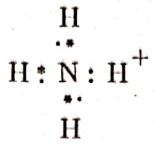


Asemenea legături sînt frecvent întîlnite în combinațiile complexe. Astfel, ionul amoniu, oxoniu etc., conțin cîte o legătură coordinativă.

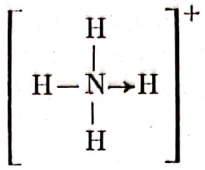
În amoniac, fiecare atom de hidrogen este legat de azot printr-o legătură covalentă obișnuită, așa încît atomul de azot păstrează o pereche de electroni neparticipanți:



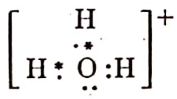
Această pereche de electroni neparticipanți poate da naștere unei legături coordinative cu un ion de hidrogen de la apă, sau de la un acid:



Sarcina ionului de hidrogen devine sarcina întregului ion complex care se formează.

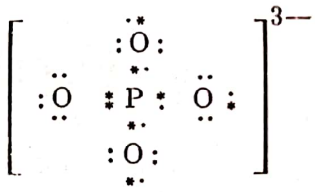


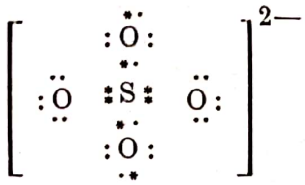
În mod asemănător se formează și ionul de hidroniu. Atomul de oxigen din molecula apei păstrează două perechi de electroni neparticipanți la legăturile cu hidrogenul și ionul de hidroniu se formează prin legarea unui proton de doi electroni neparticipanți ai oxigenului.



Deși ionul $[H_3O]^+$ conține la atomul de oxigen un dublet electronic neparticipant, totuși nu se poate forma o nouă legătură coordinativă prin legarea unui ion de hidrogen, aceasta din cauza repulsiei electrostatice.

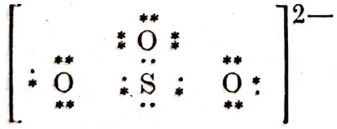
Cu ajutorul acestor noțiuni se pot formula structurile acizilor oxigenați. De exemplu:

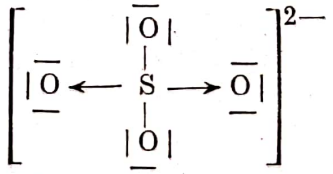


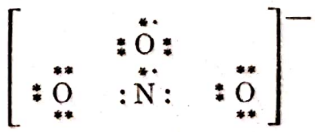


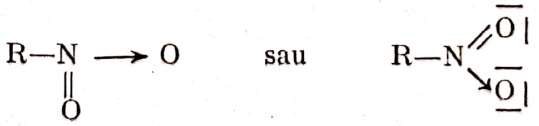
Din aceste formulări se vede că numărul de legături coordinative și covalențe este în general egal cu 4, foarte rare ori mai mare.

De exemplu, în sulfiți, sulfați, azotați, nitroderivați, covalența 4, 5, 6 este în realitate 4.







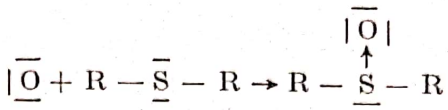


Legăturile de coordinație se realizează în mai multe feluri, distingîndu-se astfel 5 cazuri generale:

Scanned with OKEN Scanner

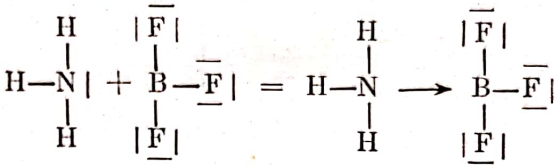
a) Se realizează o legătură coordinativă cînd un atom, care nu are învelișul electronic de valență saturat, se leagă prin doi electroni ai unei grupe atomice, posedînd un dublet solitar.

De exemplu:



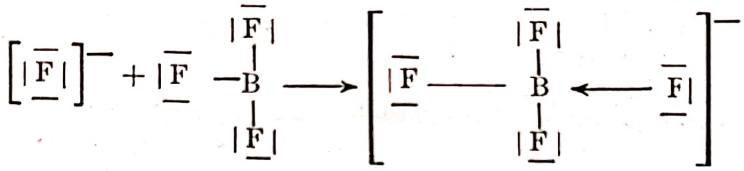
Astfel de legături sînt mai puternice.

b) O moleculă care conține un atom cu învelișul electronic incomplet se asociază cu altă moleculă care conține un atom cu dublete electronice solitare. De exemplu:



Legăturile astfel formate sînt mai puțin stabile decît precedentele.

c) O moleculă cu un atom care are învelișul electronic incomplet ia electronii necesari completării învelișului de la un ion negativ. De exemplu:



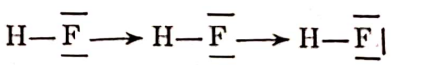
d) O moleculă posedînd un atom cu un dublet solitar, leagă prin acest dublet un ion, formînd un ion complex.

De exemplu: $[NH_4]^+$.

e) Uneori, legăturile de coordinație se stabilesc în aceeași moleculă între un atom posedînd un strat electronic periferic incomplet și un atom care are un dublet solitar.

Se formează în acest caz legături chelatice.

În afara cazurilor citate este de semnalat comportarea atomului de hidrogen, de exemplu la asocierea moleculelor de acid fluorhidric:



În acest caz, atomul de fluor, care are trei dublete electronice solitare, stabilește o legătură slabă cu un atom de hidrogen al altei molecule. Această legătură de tip special a fost numită „legătură de hidrogen".

Legătura de hidrogen se deosebește de covalența obișnuită, atît prin energia de legătură, prin stabilitatea ei, cît și prin distanța atomilor participanți la legătură.

Astfel în molecula acidului fluorhidric, legătura are o lungime de 0,92 Å, pe cînd în fluorura acidă de sodiu Na$\underbrace{F \longrightarrow H}$—F lungimea legăturii F ⟶ H este de 2,5 Å.

La HF, legăturile de hidrogen există și în faza gazoasă. S-a crezut, la început, că în aceste legături hidrogenul este bicovalent. O dată cu dezvoltarea teoriei mecanicii cuantice a valenței, care prevede că hidrogenul nu are decît o singură orbită stabilă și deci nu poate fi decît monocovalent, s-a

recunoscut că legătura de hidrogen este de natură electrostatică. Atomul de hidrogen sau, mai exact, protonul său exercită o atracție puternică asupra electronilor neparticipanți ai atomilor puternic electronegativi, cum sînt atomii fluorului. Datorită acestui fapt, legătura de hidrogen este o legătură dirijată în spațiu.

Legătura de hidrogen se obișnuiește a se reprezenta printr-o linie punctată sau printr-o săgeată.

În ceea ce privește formarea moleculelor prin legături de covalență, era foarte greu să se admită că doi electroni (deci 2 corpusculi cu același fel de electricitate care se resping) se atrag pentru a stabili o legătură. Mecanica clasică nu se mai dovedea eficientă în calcularea energiei de legătură. A trebuit deci să se recurgă la o nouă mecanică și anume mecanica ondulatorie. Înțelegerea legăturii covalente nu este posibilă fără a se considera proprietățile cuantice ale electronilor.

Prima teorie cantitativă a legăturii covalente a fost elaborată de Heitler și London (1927), care au luat în studiu molecula de hidrogen.

După cum se știe, un atom de hidrogen este format dintr-un proton și un electron. Dacă se consideră doi atomi de hidrogen așezați la distanță suficient de mare, acești atomi nu se vor influența reciproc, norii lor electronici fiind comparabili cu cei din starea „pură", adică atomi izolați. Apropiind acești atomi, ei încep să se suprapună pe un spațiu din ce în ce mai mare; apar interacțiuni reciproce între cei 2 atomi, electronii aparținînd într-o măsură din ce în ce mai mare ambilor atomi. Se stabilește astfel o legătură chimică. Apropierea între atomi nu se poate face decît în anumite limite, deoarece la un moment dat — la o anumită distanță dintre nuclee — forțele de repulsie dintre cei doi protoni compensează forțele de atracție. Distanța mijlocie dintre nucleele celor doi atomi este de 0,74 Å, iar energia de legătură de 103,4 Kcal./mol. — energie eliberată la formarea moleculei din atomi.

Formarea moleculei de hidrogen se traduce prin apariția unui dublet electronic *s*, cei doi electroni *s* din molecula de hidrogen avînd spinii electronici *antiparaleli*.

Calculîndu-se probabilitatea de distribuție a electronilor în jurul nucleelor în molecula de hidrogen, se constată că norul electronic prezintă o extindere apreciabilă în zona dintre cele două nuclee (orbitali de legătură).

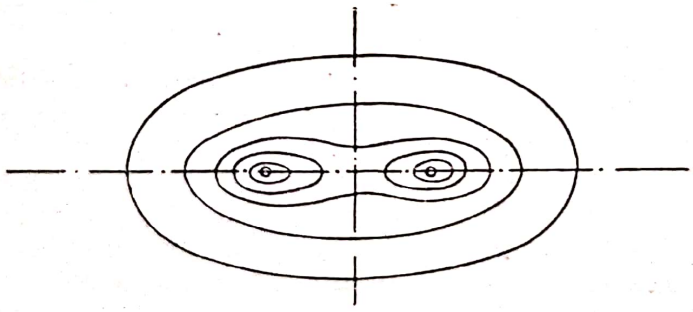


Fig. 3.—Orbitalii de legătură ai moleculei de hidrogen.

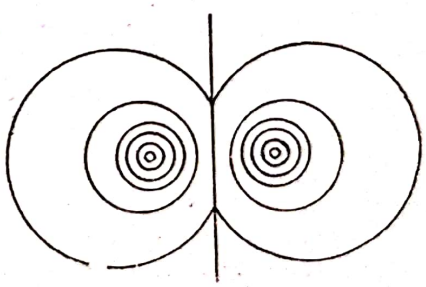


Fig. 4.—Orbitali de antilegătură.

Dacă spinii electronici ar fi paraleli, zona de acoperire mediană s-ar reduce foarte mult și există chiar un plan nodal la mijlocul distanței dintre protoni, în care probabilitatea de a întîlni electronii trece printr-un minim, ceea ce arată respingerea dintre atomii cu spini paraleli (orbitali de antilegătură).

Scanned with OKEN Scanner

Experimental, s-a pus în evidență că în molecula de hidrogen electronii au spini antiparaleli. Se știe că atomul de hidrogen este paramagnetic (avînd un electron celibatar), iar molecula de hidrogen este diamagnetică, din cauză că cei doi spini antiparaleli se compensează reciproc.

În general atomii sau moleculele în care spinii antiparaleli se compensează sînt diamagnetici. Invers, dacă într-un atom sau moleculă există electroni celibatari, ai căror spini nu sînt compensați, atomul sau molecula sînt paramagnetici.

Atomii care au electroni cu spini antiparaleli se atrag, unindu-se printr-o legătură, iar cei ai căror spini electronici sînt paraleli se resping și deci nu formează legături covalente.

De exemplu, o moleculă formată între hidrogen și heliu nu se poate concepe, deoarece cei doi electroni ai heliului sînt antiparaleli, saturîndu-se reciproc; pentru a avea o legătură între electronul hidrogenului și unul din electronii heliului, trebuie să se admită un moment cînd cei doi electroni ai heliului sînt paraleli, lucru care contravine principiului Pauli.

La fel se explică de ce nu se pot forma molecule de tip H_3 etc. Așadar pentru a se forma o covalență între 2 atomi, trebuie să participe doi electroni cu spini opuși și un orbital pentru fiecare din atomi. Atomul de hidrogen nu are decît un orbital stabil (1 s) și deci el nu poate forma decît o singură legătură printr-o pereche de electroni.

Legăturile ionice pot fi explicate și ele prin saturarea spinilor electronici. Astfel, în molecula de NaF, ionul de fluor conține toți electronii împerecheați 2 cîte 2 cu spini antiparaleli, la fel ionul de sodiu. Cei doi ioni se vor atrage datorită sarcinilor electrice dacă sînt așezați la distanțe mai mari. Prin apropiere sub o anumită limită cei doi ioni se vor respinge.

Pentru a forma o legătură covalentă, un atom trebuie să posede un orbital ocupat numai de un electron.

În cazul cînd legătura covalentă se realizează prin electroni *s*, norul electronic are o distribuție simetrică, sferică. Aceasta înseamnă că legăturile prin electroni *s*—*s* se pot stabili în orice direcție a spațiului (nu există o orientare a valențelor). Cînd legătura se realizează însă prin electroni *p* sau *d*, atomul are o simetrie axială.

Legăturile chimice realizate prin electroni *p* sînt mai puternice decît cele realizate prin electroni *s*[1].

Prin unirea atomilor se produce totodată și o redistribuire a norilor electronici de legătură, ceea ce determină schimbarea formei și volumului.

În cazul moleculelor nepolare, norul electronic se distribuie simetric față de cei doi atomi. Deci centrul de greutate al sarcinilor pozitive coincide cu centrul de greutate al sarcinilor negative. Legătura aceasta este o legătură tipică de covalență (covalență pură).

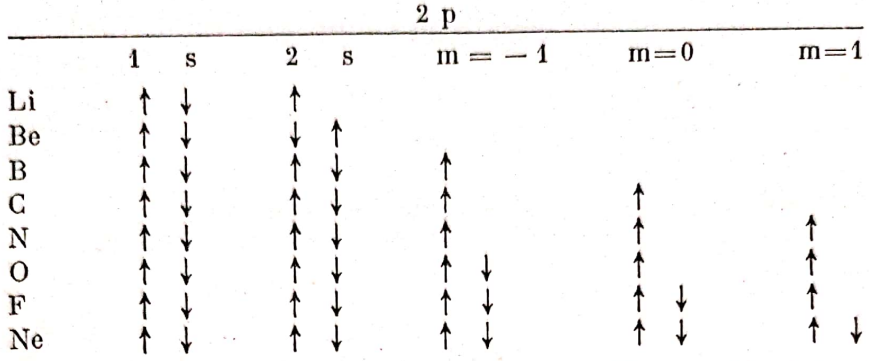
În cazul cînd atomii sînt diferiți, norul electronic se distribuie inegal, fiind atras de elementul cu afinitate mai mare pentru electroni. În acest caz nu mai avem o coincidență a centrelor de greutate ale celor două feluri de sarcini pozitive și negative ale moleculei. Se formează astfel un dipol electric, legătura fiind polară. Acest fel de legături sînt cele mai frecvente. Mai mult, în cazul unor legături între ioni, cationul produce uneori o deformare

[1] Legăturile $s - s$ sînt mai slabe de 1,73 ori decît cele $p - s$ și de ~ 3 ori decît cele $p - p$.

Scanned with OKEN Scanner

a norului electronic al anionului, o atracție mai mare, ceea ce face să apară o denaturare a legăturii ionice. De exemplu în molecula de PbJ_2.

Pentru a avea o imagine mai clară a legăturilor covalente, se consideră elementele din perioada a 2-a a sistemului periodic.



Valența acestor elemente este determinată de învelișul *L;* electronii *K* nu intervin în stabilirea legăturilor. La atomii acestei perioade se deosebesc 1 orbital *s* și 4 orbitali ai stratului *L* (2*s*, 2*px*, 2 *py*, 2*pz*).

Neonul avînd toți electronii împerecheați nu va lua parte la reacții chimice; este deci un gaz inert. Atomul de fluor are un electron celibatar, deci este monovalent. El va stabili o legătură, de exemplu cu hidrogenul, *p* — *s*. Atomul de oxigen are 2 electroni celibatari, fiind bivalent. Cu hidrogenul formează molecula de apă H_2O (caracterizată prin 2 legături *p* — *s*). Molecula apei este triunghulară, ceea ce se verifică și prin faptul că apa are un dipolmoment diferit de zero. Unghiul dintre cele două drepte care unesc nucleele atomilor de hidrogen cu al atomului de oxigen (unghiul valenței oxigenului) este 105°, mai mare însă decît valoarea teoretică a unghiului care ar trebui să fie 90° și aceasta probabil din cauza repulsiei dintre nucleele celor 2 atomi, care se găsesc la o distanță relativ mică. Aceasta rezultă din faptul că în cazul moleculelor formate din atomi mai voluminoși, valoarea unghiului se apropie de cea teoretică (de exemplu H_2S).

Atomul de azot are 3 electroni celibatari *p*; fiind trivalent, valențele sale sînt dirijate în spațiu (formează un triedru tridreptunghic). Și aci valorile unghiurilor găsite experimental nu corespund celor determinate teoretic, pentru aceleași motive ca și în cazul moleculei apei.

Atomul de carbon are configurația $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ (atomul izolat, în stare normală). Avînd doi electroni neîmperecheați la orbitalii 2*px* și 2*py*, carbonul se va comporta ca bivalent. Totuși, în cea mai mare parte din combinațiile sale carbonul formează patru legături covalente. Pentru starea tetravalentă, configurația atomului de carbon este $1s^2$, 2*s*, 2*px*, 2*py*, 2pz; deci un electron a trecut de la orbitalul 2*s* la 2*pz* (mai puțin stabil). Prin aceasta ar trebui să se presupună că atomul de carbon formează un tip de legătură cu electronul său 2*s* și alte 3 legături de alt tip cu electronii 2*p*. Totuși, cele 4 legături formate de carbon sînt perfect echivalente, dirijate după bisectoarele unui tetraedru regulat, formînd un unghi de 109°,28′.

De exemplu molecula de metan se înscrie într-un tetraedru regulat, cele 4 legături C — H fiind echivalente. Aceasta se explică admițîndu-se că orbitalii 2*s* și 2*p* nu sînt puri ci hibrizi (micști).

Atomul de bor are un singur electron împerecheat; el apare însă trivalent, ceea ce înseamnă că cei 2 electroni 2*s* se desperechează; apar deci trei

funcţii hibride echivalente, corespunzătoare la trei valenţe egale. Aceste valenţe sînt plane, formînd un unghi de 120°.

În concluzie, stările de valenţă a diferitelor elemente nu corespund unor stări „pure", ci unor stări „hibride", iar valenţele elementelor sînt caracterizate prin orientarea lor.

Din această cauză legătura covalentă e mult mai rigidă decît cea ionică.

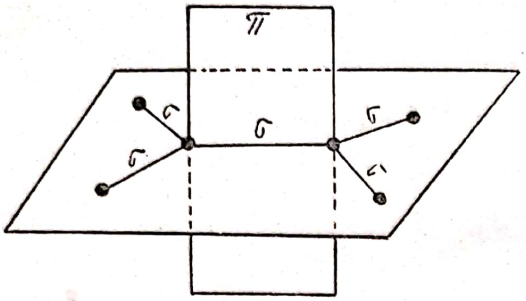


Fig. 5. — Planul orbitalului molecular al legăturii π, perpendicular pe planul legăturilor σ din molecula etenei.

În cazul cînd legăturile covalente se realizează prin participarea mai multor electroni, se constată că o pereche de electroni dă o suprapunere maximă după linia de unire dintre atomi (legătură σ), iar ceilalţi electroni (norii electronici) se concentrează după direcţii perpendiculare pe cea dintîi, formînd legături π.

Atomii participanţi la legături care posedă un electron *s* formează întotdeauna o legătură σ (de exemplu H_2).

Tot legătură σ se formează şi în cazul cînd unul din atomi posedă un electron *s* şi celălalt atom un electron *p* (exemplu HCl, H_2O, NH_3, CH_4 etc.).

Deci legăturile simple sînt de tip σ.

Cînd atomii se leagă prin mai multe legături (atomii au mai mulţi electroni celibatari) totdeauna una din legături este σ, iar celelalte π (exemplu molecula N_2).

Deci se poate spune că se deosebesc electroni σ şi π.

O importanţă deosebită o prezintă legăturile carbonului. Legăturile simple sînt şi aci σ. În cazul legăturilor duble şi triple, avem o legătură σ şi una π, respectiv 2 legături π.

De exemplu, în molecula de eten, fiecare atom de carbon are 3 vecini cu care stabileşte 3 legături σ. Rămîn disponibili 2 electroni celibatari, care nu pot forma însă o nouă legătură σ (principiul Pauli). Aceşti electroni realizează o legătură π (corespunzător unei stări „pure" a electronilor).

Aşadar, în molecula etenului există 3 legături σ perfect echivalente, situate în acelaşi plan şi care formează un unghi de 120°. Norul electronic creat de electronii π are un plan de simetrie perpendicular pe planul electronilor σ.

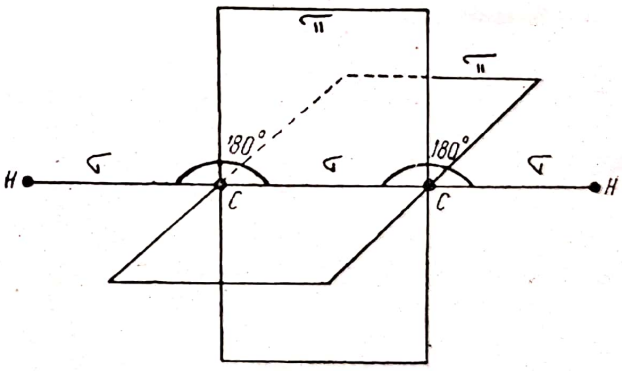


Fig. 6. — Planurile celor două legături π din molecula acetilenei, intersectînd cu legătura σ—C—C.

În total molecula de eten este plană.

Legătura π este mai slabă decît celelale legături deoarece norul electronic este mai relaxat (mai puţin concentrat). De aci reactivitatea chimică mărită pentru legăturile duble.

În cazul legăturilor triple între atomii de carbon se stabilesc o legătură σ şi 2 legături π. Molecula de acetilenă este liniară.

Scanned with OKEN Scanner

Asupra legăturilor chimice sînt deosebit de interesante considerațiile magnetice.

Toate configurațiile electronice cu straturi și substraturi complete sînt diamagnetice prin compensație (exemplu gazele inerte, cationii metalelor alcaline, alcalino-pămîntoase, ionii halogeni, ionii Zn^{2+}, Cu^{+} etc.). Ionii care aparțin subgrupelor sistemului periodic conțin, în cea mai mare parte, electroni celibatari, fiind deci paramagnetici.

Fiecare atom, respectiv moleculă, este caracterizat prin existența unui magnetism, datorită spinului electronic. Cînd electronii sînt grupați 2 cîte 2, momentul magnetic al electronilor cu spini antiparaleli devine nul, adică se compensează. În cazul existenței de electroni celibatari, spinii nu se mai compensează, așa încît atomul sau molecula capătă un moment magnetic permanent.

Toți electronii celibatari au spini paraleli, așa încît valoarea momentului magnetic va fi în funcție de numărul de spini (electroni).

$$\mu = \sqrt{z\,(z+2)}\,\mu_0.$$

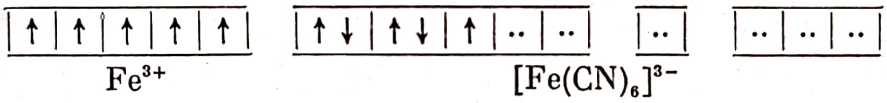
în care:

μ = momentul magnetic;
z = numărul de electroni;
μ_0 = magnetonul Bohr.

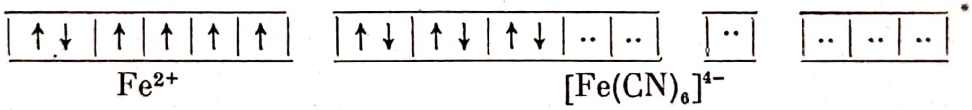
Cu ajutorul magnetismului atomic și molecular s-au putut explica o serie de fenomene legate de formarea unor combinații, mai ales complexe.

De exemplu, formarea complecșilor cianici ai fierului.

Ionul Fe^{3+} posedă 5 electroni 3 *d* toți celibatari, acest ion fiind, așa cum se arată și mai sus, paramagnetic. La formarea ionului complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$, cei 5 electroni ai ionului Fe^{3+} se grupează în trei căsuțe cuantice (orbitali) 3*d*, liberînd alte două pentru electronii aduși de ionii CN^- care se așază în căsuțele 4 *s* și 4 *p*.



În ionul complex $[Fe(CN)_6]^{3-}$ rămîne un electron celibatar; acesta imprimă ionului un caracter de nestabilitate mai mare decît al ionului complex $Fe[(CN)_6]^{4-}$, în care toți electronii sînt împerechiați.



De asemenea, ionul $Fe[(CN)_6]^{3-}$ este paramagnetic, pe cînd ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este diamagnetic.

LEGĂTURA METALICĂ

Metalele sînt ionizate, atît în stare solidă, cît și în stare lichidă. În acest caz, însă, electronii desprinși în urma ionizării nu sînt fixați de un alt atom, ci se mișcă mai mult sau mai puțin, între ionii pozitivi metalici. Între ionii pozitivi din rețeaua cristalină și electroni se stabilesc forțe de atracție, care asigură coeziunea materiei (rețelei cristaline).

Scanned with OKEN Scanner

Legătura metalică se exlică asemănător celei de covalență prin existența orbitalilor care nu conțin electroni cuplați.

De exemplu, în perioada potasiu — argon elementele de la potasiu la crom folosesc toți electronii lor exteriori (începînd de la al 19-lea electron) pentru a forma legături metalice. Definind legătură metalică ca numărul de electroni care participă într-un metal la formarea legăturii, aceasta va avea valorile: 1 pt. K, 2 pt. Ca, 3 pt. Sc, 4 pt. Ti, 5 pt. V, și 6 pt. Cr, 6 pt. Mn, 6 pt. Fe, 6 pt. Co, 6 pt. Ni etc.

Pentru a interpreta legătura metalică se consideră orbitalii disponibili. Astfel, pentru aceste elemente există 5 orbitali 3 *d*, orbitalul 4 *s*, și cei trei orbitali 4 *p* (în total 9 orbitali). Fiecare din acești orbitali pot fi ocupați de cîte o pereche de electroni neparticipanți. Dar nu toți acești orbitali sînt disponibili.

Legătura metalică se aseamănă cu legătura covalentă, fiind realizată tot de către electronii puși în comun, dar în metale electronii de legătură nu aparțin la doi atomi, ci ansamblul electronilor este legat de ansamblul nucleelor atomice.

Legătura metalică nu este dirijată în spațiu ca legătura covalentă adevărată. De asemenea, legătura metalică se realizează între diferite perechi de atomi din rețeaua cristalină.

LEGĂTURI VAN DER WAALS

Moleculele se atrag între ele prin forțe mai slabe. Această atracție electronică rezultă din interacțiunea electronilor și nucleelor moleculelor și este de natură electrostatică (între nucleul unei molecule și electronii altei molecule). Are loc de fapt o atracție și o repulsie (între electroni sau între nucleele moleculelor diferite), cele 2 acțiuni necompensîndu-se complet. Atracția van der Waals prezintă importanță cînd moleculele se găsesc foarte apropiate între ele. În general, atracția electronică van der Waals între molecule crește cu mărirea numărului de electroni din moleculă, deci cu greutatea moleculară. Moleculele grele se atrag între ele mai puternic decît cele ușoare.

Punctul de fierbere constituie o măsură a agitației moleculare necesară pentru a învinge forțele de atracție van der Waals, adică dau o mărime a forțelor de atracție van der Waals.

Forțele van der Waals sînt mult prea slabe față de celelalte legături chimice, ceea ce face ca să nu fie considerate ca un al 4-lea fel de legătură chimică.

Totuși ele au o importanță deosebită pentru înțelegerea unor fenomene fizice.

Scanned with OKEN Scanner

CLASIFICAREA ELEMENTELOR

Numărul elementelor fiind în continuă creştere, în secolul al XIX-lea a început să se pună problema sistematizării lor.

Împărţirea elementelor în două mari grupe, metale şi nemetale (metaloizi), se dovedea din ce în ce mai puţin corespunzătoare.

Se ştie că trecerea de la metale la nemetale nu este aşa de netă, existînd o serie de elemente care prezintă proprietăţi intermediare (aşa-numitele elemente semimetalice). Mai mult, unele elemente cu caractere net metalice (manganul, cromul, aluminiul etc.) apar în unele combinaţii cu caractere de metaloid.

Trebuia, deci, găsit un alt criteriu de clasificare a elementelor.

Astfel, în 1829 Döbereiner a atras atenţia asupra existenţei unor familii de cîte trei elemente (triade). Asemenea triade sînt:

Li	Ca	S	Cl
Na	Sr	Se	Br
K	Ba	Te	J

Elementele din triadele verticale prezintă o serie de proprietăţi fizice şi chimice asemănătoare. Greutatea atomică a elementelor mijlocii dintr-o triadă este aproximativ egală cu media aritmetică a greutăţilor atomice ale celor două elemente extreme. De exemplu, greutatea atomică a bromului (79,916) este foarte apropiată de valoarea raportului:

$$\frac{G.At_{Cl} + G.At_{I}}{2} = \frac{35,457 + 126,91}{2} = 81,183$$

sau, în cazul sodiului:

$$\frac{G.At_{Li} + G.At_{K}}{2} = \frac{6,94 + 39,1}{2} = 23,02;$$

valoarea raportului este sensibil egală cu valoarea greutăţii atomice a sodiului, determinată cu mijloace mult mai perfecţionate (22,991).

La fel, proprietăţile chimice ale elementelor mijlocii din triade sînt intermediare celor ale elementelor extreme. De exemplu, sodiul prezintă un caracter metalic intermediar între cel al litiului şi potasiului. Un alt exemplu: litiul reacţionează cu apa mai ales la cald, pe cînd potasiul deplasează

Scanned with OKEN Scanner

energic hidrogenul, care se aprinde; sodiul reacționează și el energic cu apa, fără ca hidrogenul să se aprindă, ceea ce înseamnă că energia degajată este mai mică decît la potasiu.

Din tabelul publicat de Döbereiner, se constată că numărul elementelor cuprinse în această clasificare este mic (numai 12).

Lucrările lui Cannizzaro pentru adoptarea teoriei moleculare a lui Avogadro, încununate de Congresul chimiștilor de la Karlsruhe (1861), au dat un nou impuls cercetărilor în domeniul clasificării elementelor și au creat noi căi de orientare. În decurs de opt ani apar mai multe clasificări.

Astfel, în 1863 A.E.B. de Chancourtois a încercat să facă o nouă clasificare a elementelor, așezîndu-le în ordinea crescîndă a greutăților atomice, după o linie în spirală în jurul unui cilindru. În această clasificare, elementele cu caractere asemănătoare erau așezate unele sub altele. Tabelul avea însă o serie de imperfecțiuni.

Un an mai tîrziu, L. Meyer și Olding au comunicat noi lucrări privitoare la clasificarea elementelor. Acești cercetători au publicat tabele în care elementele erau așezate în ordinea greutății lor atomice, fără a arăta însă relația dintre greutatea atomică și așezarea elementelor.

În 1865, I.A.R. Newlands a observat că așezînd elementele chimice în ordinea crescîndă a greutăților lor atomice, apar, din opt în opt, elemente cu proprietăți asemănătoare. Această regulă a octavelor, nu se aplică însă în mod riguros decît la elementele cu greutăți atomice mici.

LEGEA PERIODICITĂȚII ȘI SISTEMUL LUI D. I. MENDELEEV

Clasificarea sistematică a elementelor și-a găsit rezolvarea de-abia în 1869, cînd genialul chimist rus D.I. Mendeleev a descoperit legea periodicității elementelor.

În felul acesta, la baza clasificării date de el stă o lege și deci clasificarea capătă de la început o valoare deosebită.

Așezînd elementele în ordinea crescîndă a greutăților atomice, Mendeleev a observat că după un anumit număr proprietățile se repetă. Elementele prezintă deci o periodicitate netă a proprietăților lor.

Mendeleev afirmă că masa unui corp este proprietatea de care depind toate celelalte proprietăți.

„Valoarea greutății atomice determină natura elementului, după cum mărimea particulei determină proprietățile unui corp compus". În felul acesta el explică de ce unele combinații ale S, Te etc. prezintă unele deosebiri, deși aceste elemente au proprietăți asemănătoare.

În clasificarea elementelor s-a procedat în felul următor:

S-au așezat elementele pe o linie orizontală în ordinea crescîndă a greutăților atomice (lăsîndu-se la o parte H).

	Li	Be	B	C	N	O	F
greutate atomică	6,94	9,013	10,82	12,011	14,008	16	19

După fluor urmează sodiul, care este un metal cu caracter electropozitiv puternic, net deosebit de fluor (care este un metaloid cu caracter electronegativ puternic), prezentînd în același timp proprietăți asemănătoare cu ale litiului. De aceea în loc să fie așezat după fluor, sodiul a fost așezat sub li-

Scanned with OKEN Scanner

tiu, începîndu-se un nou şir orizontal. La fel, Mg care se aseamănă cu Be, Al cu B, Si cu C etc., au fost aşezate sub elementele cu care se aseamănă, constituind un nou şir orizontal.

Li	Be	B	C	N	O	F
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl

După clor urmează un nou element cu caracter metalic, potasiul, care prezintă proprietăţi asemănătoare cu sodiul şi litiul. De aceea el a fost aşezat sub sodiu, începînd un nou şir orizontal. Urmează calciul, care a fost aşezat sub magneziu, apoi titanul (scandiul nu era cunoscut). Acest ultim element , Ti, prezintă proprietăţi asemănătoare cu siliciul, dar prezintă şi unele caractere asemănătoare cu Al (caractere de diferenţiere de Si); de aceea el a fost aşezat sub siliciu, dar mai la stînga. În felul acesta a rămas o căsuţă liberă, în care urma să se aşeze un nou element necunoscut atunci (eka-siliciul).

În modul acesta s-a afirmat rolul creator al acestei clasificări, prevăzîndu-se existenţa a o serie de elemente necunoscute în vremea aceea pentru care Mendeleev a calculat şi unele constante, care au fost confirmate de descoperirile făcute ulterior.

La fel s-a procedat cu elementele următoare (vanadiu, crom, mangan), care au fost aşezate sub elementele din şirul orizontal de deasupra, dar ceva mai la stînga. După mangan urmează 3 elemente: fierul, cobaltul şi nichelul, care prezintă caractere asemănătoare între ele, şi totodată se deosebesc de potasiu. De aceea, ele au fost aşezate după mangan, pe aceeaşi linie, într-o singură căsuţă; ele constituie una din triadele clasificării. Totodată cobaltul asemănîndu-se mai mult cu fierul decît nichelul, a fost aşezat înaintea nichelului, deşi greutatea atomică a cobaltului (58,94) este mai mare decît a nichelului (58,69). Aceasta constituie una din inversiunile făcute de D.I. Mendeleev la aşezarea elementelor în ordinea crescîndă a greutăţilor atomice ş.a.m.d.

Sistemul periodic al lui Mendeleev este constituit din şiruri orizontale (perioade) şi din şiruri verticale (grupe); grupele principale conţin elementele cu proprietăţi foarte asemănătoare (familiile naturale de elemente), iar grupele secundare conţin elementele cu mai puţine caractere asemănătoare (familiile artificiale de elemente).

Într-o perioadă se constată o variaţie continuă a proprietăţilor fizice şi mai ales chimice. Astfel, fiecare perioadă începe cu un metal cu caracter electropozitiv puternic (metal alcalin) şi se termină cu un metaloid cu caracter electronegativ puternic (halogen). Deci, caracterul metalic scade într-o perioadă de la primul element la ultimul; în acelaşi timp creşte caracterul metaloidic.

La fel, se constată o variabilitate periodică a valenţei elementelor dintr-o perioadă. Astfel, valenţa elementelor faţă de hidrogen creşte de la primul element la al 4-lea (de la prima grupă la a 4-a) pentru ca apoi să scadă pînă la al 8-lea (elementele din grupa a 8-a nu formează combinaţii cu hidrogenul). Valenţa elementelor faţă de oxigen creşte de la primul element la ultimul, numărul grupei indicînd şi valenţa elementelor faţă de oxigen.

Într-o grupă se constată, de asemenea, o variaţie a proprietăţilor în funcţie de greutatea atomică. Astfel, caracterul metalic este mai accentuat

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Clasificarea elementelor după D. I. Mendeleev

		Grupa I	Grupa a II-a	Grupa a III-a	Grupa a IV-a	Grupa a V-a	Grupa a VI-a	Grupa a VII-a	Grupa a VIII-a de tranziție spre grupa I
		H 1							
Elemente tipice		Li 7	Be 9,4	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	
Perioada întîi	rîndul 1	Na 23	Mg 24	Al 27,3	Si 28	P 31	S 32	Cl 35,5	
	„ 2	K 39	Ca 40	— 44	Ti 50?	V 51	Cr 52	Mn 55	Fe 56 Co 59 Ni 59 Cu 63
Perioada a doua	„ 3	(Cu 63)	Zn 65	— 68	— 72	As 75	Se 78	Br 80	
	„ 4	Rb 85	Sr 87	(Y 88?)	Zr 90	Nb 94	Mo 96	— 100	Ru 104 Rh 104 Pd 104 Ag 108
Perioada a treia	„ 5	(Ag) 108	Cd 112	In 113	Sn 118	Sb 122	Te 128?	I 127	
	„ 6	Cs 133	Ba 137	— 137	Ce 138 ?	—	—	—	—
Perioada a patra	„ 7	—	—	—	—	—	—	—	—
	„ 8	—	—	—	—	Ta 182	W 184	—	Os 199? Ir 198? Pt 197 Au 197
Perioada a cincea	„ 9	(Au 197)	Hg 200	Tl 204	Pb 207	Bi 208	—	—	
	„ 10	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	

la elementele cu greutate atomică mai mare; deci caracterul metalic crește de sus în jos, iar caracterul metaloidic scade. Aceasta arată că și caracterul reducător al elementelor crește de sus în jos, iar caracterul oxidant scade.

Elementele din aceeași grupă au aceeași valență (vezi structura atomului).

Clasificarea făcută de Mendeleev a suferit perfecționări, prevăzute de altfel de însuși autorul ei.

În 1893 a fost descoprit argonul, care, după greutatea sa atomică (39,9), trebuia să fie așezat între K (39,1) și Ca (40,1) și pentru care nu se prevăzuse loc liber. Descoperirea celorlalte gaze inerte a arătat că aceste elemente aparțin unei grupe speciale „grupa zero", fiind așezate după grupa a VIII-a. Aceasta constituie așadar o întregire a sistemului periodic și deci o confirmare a legii periodicității.

Lucrările lui Moseley au schimbat centrul de greutate al periodicității. El a arătat că la baza clasificării elementelor stă numărul de ordine (numărul sarcinilor pozitive ale nucleelor atomilor).

Prin acest nou criteriu de clasificare, legea periodicității elementelor se poate enunța astfel:

„Proprietățile elementelor sînt funcție periodică de numărul de ordine".

Pe baza legii lui Moseley, după care „frecvența liniilor analoge din spectrele de raze X ale elementelor este proporțională cu pătratul numărului de ordine al elementului în sistemul periodic minus o constantă de proporționalitate", se poate indica exact locul fiecărui element în sistemul periodic și se poate constata lipsa eventuală a unui element.

Legea lui Moseley a permis deci să se explice anomaliile din clasificarea elementelor (inversiunile din sistemul lui Mendeleev, locul lantanidelor etc.).

Totodată, se știe că trecerea de la elemente mai ușoare la elemente mai grele se face prin creșterea numărului de protoni (și neutroni) în nucleu și, respectiv, de electroni exteriori. Dar aceasta arată în același timp că și greutatea atomică a elementelor crește, așa încît legea periodicității descoperită de D. I. Mendeleev este fundamentală, fiind în cele mai multe privințe în acord cu clasificarea actuală, deci întărită prin noua clasificare.

În 1923, ca urmare a descoperirii elementului hafniu, s-a reușit să se fixeze locul lantanidelor în sistemul periodic. În tabelele clasice ale sistemului periodic, lantanidele se situează în subgrupa a III-a, ceea ce este justificat prin marea înrudire chimică dintre ele. Tabelele moderne, care țin seama de structura învelișului de electroni al atomilor, atribuie lantanidelor coloane deosebite, dincolo de coloanele elementelor tranziționale.

Pentru aceleași considerații, elementele din grupa actinidelor sînt așezate în grupa a III-a (elemente care urmează actiniului).

Așezarea telurului înaintea iodului, a cobaltului înaintea nichelului, argonului înaintea potasiului (ceea ce constituie inversiunile din tabloul lui Mendeleev), explicate de autor prin proprietățile chimice asemănătoare cu elementele care le preced, și-a găsit o explicare logică în clasificarea elementelor în funcție de structura atomilor.

Elementele mai grele au fost așezate înaintea celor mai ușoare, deoarece structura atomilor confirmă aceasta: cobaltul are un număr de ordine mai mic decît nichelul, la fel argonul decît potasiul și telurul decît iodul.

Variația proprietăților elementelor este consecința structurii atomilor (respectiv a structurii învelișurilor electronice ale atomilor). Pe baza analo-

Scanned with OKEN Scanner

giilor electronice dintre atomii neutri, N. Bohr a dat o nouă formă clasificării periodice a elementelor (deși această clasificare este făcută în funcție de structura atomilor neutri, totuși ea nu ține seama de diferitele stări de valență ale atomilor care se manifestă în diversele combinații).

Întrucît caracterele elementelor sînt legate de așezarea electronilor, adică de structura învelișurilor electronice ale atomilor, este necesar să se cunoască periodicitatea structurii electronice a elementelor.

Pentru aceasta, se știe că în stare fundamentală electronii se fixează succesiv pe nivelurile: 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d etc. care corespund valorilor crescînde ale energiei.

Hidrogenul, cu numărul de ordine 1, are atomul format dintr-un nucleu (cu un singur proton) și un electron, așezat la nivelul K. Deci acest element în stare normală are $n = 1$, deci $l = 0$ $(n—1)$.

Orbita ocupată de electron este circulară $\left(m = 0 \text{ și } s = \pm \frac{1}{2}\right)$, electronul învîrtindu-se în jurul propriei sale axe, fie în același sens, fie în sens contrar mișcării sale pe orbită. Deci hidrogenul ocupă primul loc în sistemul periodic $(H = 1)$.

Urmează heliul, al cărui atom este format dintr-un nucleu (cu 2 protoni) și 2 electroni, care sînt așezați pe nivelul K. Acești doi electroni saturează acest nivel electronic, avînd spini opuși (orbitalul 1 s stabil). Orbitele sînt tot circulare, avînd aceeași rază. Atomul de heliu ocupă locul 2 în sistemul periodic $(He = 2)$.

Faptul că la heliu nivelul K este saturat prin cei 2 electroni imprimă acestui element o reactivitate chimică foarte redusă; heliul nu ia parte la reacții decît în condiții speciale. Este deci un gaz inert. Aceasta însă mai arată și un alt fapt, și anume că în stare normală electronii nu se mai pot așeza la acest nivel. Pentru elementele următoare apar alte învelișuri electronice.

Litiul, cu numărul de ordine 3, conține trei electroni, dintre care 2 așezați la nivelul K și al treilea așezat la nivelul L. Acest din urmă electron este caracterizat prin numerele cuantice $l = 0$, $m = 0$ și $s = \pm \frac{1}{2}$; el descrie o orbită eliptică.

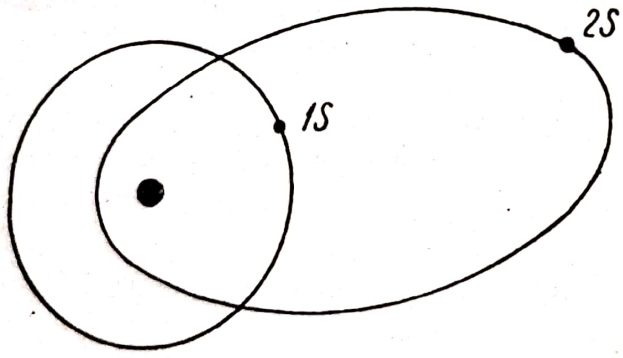


Fig. 7. — Orbitele electronice în atomul de litiu.

Electronul 2 s, de pe orbita eliptică, se găsește supus unei forțe de atracție slabe din partea nucleului, datorită distanței lui față de nucleu, în drumul pe care-l parcurge în jurul nucleului. Din această cauză, atomul de litiu pierzînd electronul 2 s se va putea transforma ușor într-un ion pozitiv monovalent Li^+.

Litiul ocupă deci locul 3 în sistemul periodic [1 s^2, 2 s sau (2), (1)], iar ionul Li^+ poate ocupa locul 2.

Beriliul, elementul cu numărul de ordine 4, are 4 electroni, 2 la nivelul K și 2 la nivelul L. La acest element, primul substrat al nivelului L devine saturat, cei doi electroni mișcîndu-se pe orbite eliptice. Așa se explică de ce cei 2 electroni pot fi pierduți relativ ușor, elementul transformîndu-se în ionul Be^{2+}.

Scanned with OKEN Scanner

Beriliul are deci formula electronică următoare: 1 s^2, 2 s^2 sau (2) (2).

Pentru elementele următoare (B, C, N, O, F, Ne) aşezarea electronilor suplimentari se va face la 2 p (orbitalii 2 p). La neon se ajunge la saturarea substratului p al nivelului L, orbitele electronilor fiind circulare.

Neonul are, aşadar, 2 electroni la nivelul K şi 8 electroni la nivelul L.

$$Ne = 1s^2,\ 2s^2,\ 2p_6 \qquad \text{sau}$$
$$Ne = 2,\ (2,6) \quad \text{sau} \quad 1s^2,\ 2s^2,\ 2p_x^2,\ 2p_y^2,\ 2p_z^2$$

Învelişul electronic exterior de 8 electroni reprezintă o caracteristică a inerţiei chimice a gazelor inerte; deci neonul are o reactivitate chimică foarte redusă, consecinţă a structurii electronice foarte stabile.

Începînd cu sodiul electronii se vor aşeza la nivelul *N*, pînă la argon, care-şi capătă şi el învelişul de 8 electroni. Aşezarea electronilor la acest nivel se va face, ca şi pe nivelul *L*, adică 2 electroni la substratul 3 s şi 6 la substratul 3 p (3 orbitali 3 p).

Argonul încheie a treia perioadă scurtă, avînd următoarea structură electronică:

$$1s^2,\ (2s^2,\ 2p^6)\ (3s^2,\ 3p^6) \quad \text{sau}$$
$$2,\ (2,6),\ (2,6) \quad \text{sau}$$
$$2 \quad 8 \quad 8$$

Structura argonului corespunde unei inerţii chimice totale, cîmpul exterior al forţelor electrice fiind foarte slab. Învelişul *M*, cu 8 electroni, poate fi considerat ca pseudosaturat.

După argon, urmează potasiul cu numărul de ordine Z = 19, la care apare un nou înveliş electronic *N*. Începînd cu acest element aşezarea electronilor pe nivelurile electronice se complică. La început (pentru primele elemente) electronii suplimentari se vor aşeza la nivelul *N* (n = 4).

La potasiu avem următoarea structură electronică:

$$1s^2,\ (2s^2,\ 2p^6),\ (3s^2,\ 3p^6),\ 4s \quad \text{sau}$$
$$2,\ (2,\ 6),\ (2,\ 6),\ (1)$$

Electronul de pe învelişul *N* descrie o orbită eliptică, puternic alungită ($n = 4,\ l = 0$); din această cauză atomul de potasiu poate pierde cu uşurinţă acest electron.

Calciul are structura:

$$1s^2,\ (2s^2,\ 2p^6),\ (3s^2,\ 3p^6),\ 4s^2 \quad \text{sau}$$
$$(2),\ (2,6),\ (2,6),\ (2) = 2,\ 8,\ 8,\ 2$$

De la acest element înainte, din cauza creşterii sarcinii nucleului şi repulsiei celor doi electroni prezenţi în stratul *N*, electronii noi se vor aşeza la nivelul *M* pentru a completa cei 5 orbitali (3d). Aşezarea pe nivelul *N* al electronilor încetează, aşadar, cînd primul lui substrat *s* a fost constituit.

Elementul scandiu ($Z = 21$) marchează începutul acestui nou aranjament al electronilor, avînd următoarea structură electronică:

$$Sc = (2),\ (2,6),\ (2,\ 6,\ 1),\ (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru elementele următoare structurile electronice sînt:

Ti	(2),	(2, 6),	(2, 6, 2),	(2)
V	(2),	(2, 6),	(2, 6, 3),	(2)
Cr	(2),	(2, 6),	(2, 6, 5),	(1)
Mn	(2),	(2, 6),	(2, 6, 5),	(2)
Fe	(2),	(2, 6),	(2, 6, 6),	(2)
Co	(2),	(2, 6),	(2, 6, 7),	(2)
Ni	(2),	(2, 6),	(2, 6, 8),	(2)

Nichelul are suficienți electroni pentru a forma un strat *M* complet. Cînd se trece la elementul următor (cuprul Z = 29) electronul suplimentar ocupă stratul *N* și împinge cei doi electroni prezenți pe stratul *N* spre stratul *M* care devine saturat.

$$Cu = (2),\ (2, 6),\ (2, 6, 10),\ (1)$$

În felul acesta, cuprul capătă o structură asemănătoare metalelor alcaline. Cu acest element începe subgrupa *b* a perioadei a 4-a.

Între cele două subgrupe *a* și *b* ale unei perioade există diferențe, în sensul că învelișul periferic de electroni capătă în subgrupele *a* un strat exterior pseudosaturat de gaz rar (cu 8 electroni) și în subgrupele *b* un strat exterior saturat care conține 18 electroni.

Începînd de la acest element, electronii suplimentari se vor așeza pe învelișul N, completînd substraturile *s* și *p*, care caracterizează un gaz inert.

Ultimul element din perioada 4, criptonul (Z = 36), are straturile electronice *M* și *N* completate cu 18, respectiv 8 electroni ceea ce îi imprimă un caracter de stabilitate mare, fiind un gaz inert.

Elementul următor, rubidiu (Z = 37), are un nou înveliș electronic 0, pe care se găsește așezat 1 electron, avînd formula electronică:

$$Rb = (2),\ (2,6),\ (2,6,10),\ (2,6),\ (1)$$

Stronțiul are 2 electroni la nivelul 0.

Începînd de la *Y* (Z = 39) se completează substratul *d* al învelișului N (orbitalii liberi) ca la scandiu:

$$Y = 2,\ 8,\ 18,\ (2,6,1),\ 2$$
$$Zr = 2,\ 8,\ 18,\ 10,\ 2$$

Dar atunci saturarea substratului 4 d are loc repede. Ca în cazul Cr, elementele cu numărul de ordine 41—45 rămîn cu un singur electron la nivelul 0 (5 s) dînd:

Nb	(Z = 41)	(2),	(2,6),	(2,6,10)	(2,6,4),	(1)
Mo	(Z = 42)	2	8	18	(2,6,5),	(1)
Tc	(Z = 43)	2	8	18	(2,6,5),	(2)
Ru	(Z = 44)	2	8	18	(2,6,7),	(1)
Rh	(Z = 45)	2	8	18	(2,6,8),	(1)

La paladiu (Z = 46) stratul *N* se saturează luînd și cei 2 electroni de la nivelul *O*, avînd astfel structura:

$$Pd\ (Z = 46)\ (2),\ (8),\ (18),\ (2,6,10)$$

Deci la acest element lipsește învelișul O, completarea cu electroni oprindu-se la stratul *N*.

Scanned with OKEN Scanner

Cu argintul (Z = 47) se începe aranjarea normală a electronilor pe stratul O pînă la xenon (Z = 54), care este un gaz inert, avînd configurația electronică:

Xe = 2, 8, 18, 18, 8

De la elementul cu numărul de ordine 55 (cesiu) apare nivelul *P*, la care se găsește 1 electron.

La bariu se găsesc 2 electroni pe nivelul *P*, iar la lantan surplusul de 1 electron se așază la nivelul *O* (5 d). Pentru următoarele 14 elemente rămîne structura cesiului, electronii suplimentari așezîndu-se la nivelul *N* (4 f), pînă cînd se completează nivelul cu 32 de electroni (adică 4 f^{14}).

Ce	= 2,	8,	18,	20,	8,	2
Pr	= 2,	8,	18,	21,	8,	2
Nd	= 2,	8,	18,	22,	8,	2
Pm	= 2,	8,	18,	23,	8,	2
Sm	= 2,	8,	18,	24,	8,	2
Eu	= 2,	8,	18,	25,	8,	2
Gd	= 2,	8,	18,	25,	9,	2
Tb	= 2,	8,	18,	27,	8,	2
Dy	= 2,	8,	18,	28,	8,	2
Ho	= 2,	8,	18,	29,	8,	2
Er	= 2,	8,	18,	30,	8,	2
Tu	= 2,	8,	18,	31,	8,	2
Yb	= 2,	8,	18,	32,	8,	2
Lu	= 2,	8,	18,	32,	9,	2

După cum se vede, elementele 58—71 au aceeași structură electronică a straturilor periferice și deci aceleași proprietăți fizico-chimice. Aceste elemente ocupă aceeași căsuță în sistemul periodic, fiind cunoscute sub numele de pămînturi rare.

La elementul hafniu (Z = 72) surplusul de 1 electron se așază la nivelul O (5 d), pînă la platină (Z = 78). La aur acest substrat se completează cu 10 electroni și așezarea electronilor se face la nivelul *P*, pînă la radon (Z = 86), care este și el un gaz inert adică are structura electronică stabilă.

Începînd cu elementul franciu (Z = 87) se formează perioada a 7-a, apărînd nivelul electronic Q. La acest element electronul suplimentar se așază în substratul 7 s, iar la radiu (Z = 88) se găsesc 2 electroni în substratul 7 s. La elementul următor, actiniu (Z = 89), electronul în plus se așază pe nivelul *P*, substratul d. Elementele următoare vor menține structura electronică a celor două niveluri periferice *P* și *Q*, surplusul de electroni adăugîndu-se pe nivelul *O*, substratul f. Aceste elemente alcătuiesc grupa actinidelor.

La aceste elemente structura electronică complicată, depărtarea straturilor electronice de nucleu și necompensarea prin creșterea sarcinii nucleului determină o instabilitate mare, ceea ce face ca aceste elemente să fie spontan radioactive. Se constată și aci tendința de saturare a straturilor mai profunde, de exemplu: nivelul *O* pseudosaturat cu 18 electroni.

În general, atunci cînd Z este superior lui 20, electronii manifestă tendința de a se plasa pe orbite cu număr cuantic principal *n* ridicat și număr secundar *l* mai mic.

În fiecare serie lungă a perioadelor se găsesc elemente la care saturarea mai completă a nivelurilor profunde de energie cu electroni începe a com-

Scanned with OKEN Scanner

pensa întîrzierea datorită formării premature a unui strat exterior deasupra unui strat pseudosaturat de 8 sau 18 electroni.

La aceste elemente, straturile profunde de 8 și 18 electroni pierd treptat caracterul lor de pseudosaturație, pentru a ajunge la saturarea completă, adevărată. Dar electronii supranumerari sînt, cel puțin pentru primele, ușor expulzabili spre straturile periferice, cu recăpătarea stării pseudosaturate profunde. Aceste serii de elemente care cuprind triadele Mendeleev și seriile pămînturilor rare sînt cunoscute sub numele de *elemente de tranziție* și sînt caracterizate prin valență variabilă.

În concluzie, în starea fundamentală se deosebesc 4 tipuri de organizare electronică:

1. Toate straturile electronice sînt saturate sau pseudosaturate, acest ultim termen aplicîndu-se la straturile cu număr cuantic principal 3, 4 și 5, care comportă 8 sau 18 electroni în loc de 18, 32 sau 50, care ar corespunde saturării complete. Această organizare saturată este caracteristică gazelor inerte (rare), lipsite de altfel de reactivitate chimică.

2. Stratul electronic exterior este singurul nesaturat. Acesta este cazul elementelor din primele două perioade scurte și al ultimelor 7 elemente din fiecare perioadă lungă. Valența acestor elemente este constantă sau nu variază decît cu un multiplu de 2; ionii metalici corespunzători sînt incolori și diamagnetici.

3. Cele două straturi electronice exterioare nu sînt simultan nici saturate și nici pseudosaturate.

Electronii care formează stratul profund incomplet sînt reținuți acolo slab, acest strat avînd tendința de a reveni la tipul 8 sau 18 electroni, mai stabil. Valența ionilor metalici poate varia cu un număr oarecare de unități și acești ioni sînt în general colorați și frecvent paramagnetici.

4. Cele trei straturi electronice superficiale nu sînt nici saturate și nici pseudosaturate, dar electronii sînt reținuți mai ușor decît în cazul precedent. Așa este cazul elementelor din pămînturile rare.

Studiindu-se clasificarea elementelor și structura lor electronică, se ajunge la concluzia că există o periodicitate netă a structurii electronice. Cum de structura electronică depind proprietățile fizico-chimice ale elementelor, înseamnă că aceste proprietăți sînt funcție periodică a structurii electronice, respectiv a numărului de ordine.

Legea periodicității descoperită de D.I. Mendeleev și actualizată, arată, așadar, că în șirul elementelor chimice, așezate în ordinea crescîndă a numărului de ordine (determinat de sarcina z a nucleului atomic) revin periodic caracteristicile analoge ale formei și ale proprietăților combinațiilor elementelor și ale elementelor înseși.

Această lege își are originea în structura stratificată a învelișului atomic, în urma căruia fapt structura similară a păturilor periferice se repetă periodic, pe măsura creșterii numărului de electroni din învelișul atomului.

Legea periodicității este de obicei reprezentată sub forma sistemului periodic al elementelor, care întruchipează o sistematică rațională (naturală) a atomilor elementelor chimice.

Se cunosc mai multe variante ale acestui sistem, din care reținem forma scurtă și forma lungă. S-au purtat și se mai poartă încă discuții asupra așezării celor trei triade Mendeleev, precum și a gazelor inerte.

Scanned with OKEN Scanner

Așa cum arată I.P. Selinov, ar fi util să se schimbe numerotația veche a grupelor și a elementelor inerte la care electronii din pătura exterioară a atomului formează un înveliș închis din 8 electroni, considerîndu-le grupa a 8-a (și nu grupa zero), după cum s-a făcut în unele monografii ruse și străine. În ceea ce privește triadele de elemente pe care D.I. Mendeleev le-a denumit „elemente de tranziție", introducerea lor într-un singur grup de sine stătător este destul de artificială (E. Rabinovici și E. Tilo, Sistemul periodic al elementelor, 1933). Proprietățile acestor elemente prezintă o serie de trăsături asemănătoare, atît cu elementele care le preced, cît și cu elementele care le succed: Cu, Ag, Au. De aceea, triadele de elemente pot fi așezate, atît la stînga, cît și la dreapta celor 8 grupe principale ale sistemului periodic (vezi S.A. Sciukarev, lucrările Congresului jubiliar Mendeleev, vol. al II-lea, 1937). În 1951[1] s-a propus o nouă variantă a clasificării elementelor, redată în tabelul II.

[1] Uspehi fiziceskih Nauk, 1951, vol. XLIV, nr. 4.

Scanned with OKEN Scanner

IONII ŞI STRUCTURA LOR

După cum s-a arătat, atomul este neutru din punct de vedere electric, deoarece electronii neutralizează complet sarcinile electrice pozitive din nucleu (+ Z), adică numărul de electroni corespunde numărului de protoni din nucleu.

Dacă atomii sînt supuşi unei „excitaţii" termice, luminoase (radiante), unui şoc corpuscular sau dacă atomii intră în anumite combinaţii ionice, echilibrul dintre sarcinile pozitive ale nucleului şi sarcinile negative ale electronilor se strică. Atomii devin astfel purtători de sarcini electrice, fie pozitive, fie negative.

Deci ionii sînt atomi sau grupe de atomi purtătoare de sarcini electrice, iar fenomenul de formare a ionilor se numeşte ionizare.

În cazul în care numărul electronilor este mai mic decît al protonilor, ionul este pozitiv *(cation)*, şi asemenea ioni se formează prin eliminare de electroni.

Dacă numărul electronilor este mai mare decît al protonilor, ionul format este negativ *(anion)*[1]; ionii negativi se formează prin fixare de electroni.

Fiecare ion, pozitiv sau negativ, se caracterizează prin valenţa lui, care este dată de valoarea sarcinii electrice pe care o poartă, iar semnul este dat de felul sarcinii electrice.

Atomii fiind neutri din punct de vedere electric, au valenţa zero. De exemplu, atomul de sodiu Na°. Ionii pozitivi se notează cu M^{n+}, iar cei negativi prin A^{n-}.

Aşa cum clasificarea elementelor se face în funcţie de structura atomilor, ionii pot fi grupaţi după structura lor electronică (a stratului periferic) în felul următor:

a) Ionul H^+ sau protonul, care este un simplu nucleu fără electroni, purtător al unei sarcini pozitive. Structura protonului este unică în felul ei, deosebită de a tuturor celorlalţi ioni cunoscuţi. Masa protonului este egală cu masa atomului de hidrogen minus masa electronului, adică aproximativ 1,0076 (faţă de O = 16).

b) Elementele din grupele principale ale sistemului periodic generează următoarele tipuri de ioni:

---

[1] Numele de cation şi anion vine de la numele polului spre care se îndreaptă ionii în procesul de electroliză.

— ioni cu structura de 2 electroni exteriori. Din această grupă fac parte ioni pe care-i formează elementele H, Li, Be, B, și anume:

$$H^-,\ Li^+,\ Be^{2+},\ B^{3+};$$

— ioni cu o structură asemănătoare gazelor inerte (8 electroni periferici). De exemplu: F^-, O^{2-}, N^{3-}, C^{4+}, C^{4-} Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, S^{2-}, Cl^-, K^+, Ca^{2+}, Se^{2-}, Br^-, Sr^{2+}, Ba^{2+}, J^- etc.;

— ioni cu structura de 18 electroni. De exemplu Sb^{5+}, As^{5+}, Sn^{4+};

— ioni cu structura de 18 + 2 electroni pe stratul ultim. De exemplu: Pb^{2+}, Sn^{2+}, Sb^{3+}, As^{3+}, Bi^{3+}, Tl^+.

Acești ioni trec relativ ușor în ioni cu învelișul de 18 electroni prin pierderea de 2 electroni. Deci, la toți acești ioni apare caracterul reducător.

c) Elementele din grupele secundare pot forma trei feluri de ioni, și anume:

— ioni cu 18 electroni periferici (pseudosaturați):

$$Zn^{2+},\ Cu^+,\ Ag^+,\ Au^+,\ Cd^{2+},\ Hg^{2+}$$

— ioni cu stratul periferic de 18 electroni incomplet. De exemplu: Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Pt^{4+}, Pd^{2+} etc.

— ioni care deși au 8 electroni pe ultimul strat, conțin un strat mai interior incomplet. Așa sînt ionii generați de elementele din grupa metalelor lantanide și actinide.

De exemplu: Ce^{3+}, Pr^{3+}, Lu^{3+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{3+}, Am^{3+}, Cm^{3+}, Cf^{3+} etc.

Ionii se pot forma în patru feluri și anume:

— prin pierdere de electroni de pe ultimul strat; se formează cationi cu structura gazului inert precedent;

— prin cîștig de electroni; se formează anioni cu structura gazului inert ce urmează;

— prin pierdere de electroni, fie numai de pe ultimul strat, fie de pe ultimul și penultimul înveliș (sau de pe un alt înveliș), cînd se formează cationi cu structură pseudosaturată sau nesaturată (de 18 electroni complet sau incomplet);

— prin pierdere de electroni de pe ultimul înveliș, care păstrează însă 2 electroni ce sînt atrași spre nucleu, așa încît aceștia apar ca incluși în atmosfera celorlalți electroni.

Așa cum se arată mai departe, structurile electronice ale ionilor determină comportările acestora și totodată caracterele substanțelor formate de ei.

Întrucît ionizarea se produce prin eliminarea sau fixarea de electroni, este de subliniat că energia de ionizare necesară smulgerii electronilor (exprimată în electron-volți) variază cu așezarea elementelor în sistemul periodic.

Ușurința de ionizare a elementelor alcaline se traduce prin cea mai mică energie de ionizare.

În aceeași grupă a sistemului periodic energia de ionizare scade de sus în jos, în raport invers cu creșterea greutății atomice adică pe măsură ce electronii sînt așezați mai departe de nucleu ei se pot desprinde mai ușor de atom.

Așa se explică de ce metalele alcaline pure emit electroni prin expunerea la lumină (fenomen fotoelectric).

Energia de ionizare la gazele inerte este cea mai mare, stabilitatea electronilor fiind maximă.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul I

Energiile de ionizare a elementelor exprimate în Kcal/atom-gram

Nr. de ordine	Atomul	n = 1	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
1	2	3	4	5	6	7	8
1	H	311,2					
2	He	564	1 812				
3	Li	134	1 859				
5	B	190	766	1 636			
6	C	258	817	1 915	3 394	12 384	
7	N	333	1 012	2 100	3 761	6 006	18 662
8	O	312	1 118	2 377	4 153	6 764	9 932
9	F	429	1 238	2 668	4 667		
10	Ne	495	1 438				
11	Na	118	1 203				
12	Mg	175	520	2 358			
13	Al	137	569	1 221	3 973		
14	Si	186	561	1 329	2 364	6 183	
15	P	256	712				
16	S	238	674				
17	Cl	299	831				
18	Ar	362	1 001				
19	K	99,6	831				
20	Ca	140	412	1 582			
22	Tl	157	470	1 106	2 098		
24	Cr	155	538	1 158			
25	Mn	170	532	1 272	2 472		
26	Fe	180	552				
27	Co	196	595				
28	Ni	175	595				
29	Cu	177	643				
30	Zn	216	626	1 538			
33	As	242	705	1 355	1 505	3 945	
37	Rb	97	725				
38	Sr	131	384				
47	Ag	174	679				
48	Cd	206	595				
50	Sn	168	503	1 205	2 140		
51	Sb	192	607				
55	Cs	89					
56	Ba	120	349	1 167			

Din interpretarea acestui tabel se pot trage următoarele concluzii:

— Elementele situate în tabelul lui Mendeleev în apropierea gazelor inerte sau a atomilor pseudosaturați capătă cel mai ușor configurația acestora, transformîndu-se în ioni.

— Cationii pot căpăta configurația atît a gazelor inerte care îi precedă, cît și o configurație diferită pseudostabilă, ceea ce explică numărul mult mai mare de ioni pozitivi decît de ioni negativi, pe cînd anionii nu pot avea (în cele mai multe cazuri) decît configurația electronică a gazului inert ce urmează.

— Valența pozitivă se limitează la 4, deși se admite uneori existența de ioni pozitivi cu valență superioară, dar *aceasta este numai formală.*

Scanned with OKEN Scanner

— Anionii se formează prin cîştigul a 8-n electroni. În realitate singurii anioni elementari veritabili au valenţe —1 şi —2. Ionii negativi cu valenţă mai mare sînt consideraţi numai formal.

— Cationii elementelor tanziţionale au valenţă variabilă, la formarea lor contribuind atît stratul ultim cît şi straturile penultime. Valenţa cationilor nu mai corespunde numărului grupei.

De exemplu:

Cu^{+} are 2, 8, 18

Cu^{2+} are 2, 8, 17

Elementele de tranziţie (care posedă un strat electronic exterior cuprins între 9 şi 18 electroni) sînt caracterizate prin aceea că valenţa ionilor cei mai stabili este de cele mai multe ori inferioară numărului grupei din care fac parte.

Elementele care se găsesc situate în sistemul periodic al elementelor în apropierea gazelor inerte — grupe principale — formează cel mai uşor ioni.

Ionii sînt caracterizaţi prin raza lor.

Calcularea dimensiunilor ionilor s-a făcut, fie prin studiul structurilor cristaline cu ajutorul razelor X (Goldschmidt), fie printr-o combinare a datelor mecanicii ondulatorii cu anumite date empirice (L. Pauling).

Valorile găsite prin aceste două metode sînt destul de concordante.

Din interpretarea datelor tabelului II se pot trage următoarele concluzii:

Există o periodicitate în variaţia razei ionice, care coincide cu periodicitatea elementelor. În aceeaşi perioadă raza ionului scade de la primul element la ultimul (pentru acelaşi fel de ioni, pozitivi sau negativi). Aceasta înseamnă că prin creşterea sarcinii pozitive a nucleului se produce o contracţie a atmosferei electronice. De la o perioadă la alta se constată, în schimb, o creştere bruscă a razei ionilor. De exemplu, în perioada a 3-a Na^{+} are $r = 0{,}98$ Å pe cînd K^{+} din perioada a 4-a are $r = 1{,}33$ Å. Aceasta se explică prin faptul că o dată cu trecerea la altă perioadă apare un nou înveliş electronic, mărind astfel volumul ionului (respectiv al atomului).

Ionii metalelor alcaline au aşadar volumul cel mai mare, iar ionii halogenilor cel mai mic.

În aceeaşi grupă, raza ionilor creşte de sus în jos. Ionii corespunzători elementelor din grupele principale au raza mai mare decît ai celor din grupele secundare.

Astfel, ionul K^{+} are raza 1,33 Å, faţă de cea a ionului Cu^{+}, care este de 0,96 Å. Datorită faptului că ionii metalelor din grupele principale au volumul mai mare în comparaţie cu ionii celor din grupele secundare, ionizarea sărurilor corespunzătoare metalelor primei subgrupe (de exemplu metalele K, Na etc. faţă de Cu, Ag etc.) este mai pronunţată.

De asemenea, proprietăţile optice ale moleculelor cu legături ionice sînt determinate de structura electronică a ionilor.

Aşa cum s-a arătat, în cazul cînd nivelurile electronice au o structură departe de starea de saturare (8 electroni) sau de pseudosaturare (18 electroni), stabilitatea lor este mică. În acest caz, pentru a se produce o deplasare de electroni de pe un nivel pe altul este suficientă o radiaţie incidentă destul de slabă ($h\nu$).

Scanned with OKEN Scanner

Razele ionice în Å după

Perioade / Grupe	1		2		3		4	
	a_G	a_P	a_G	a_P	a_G	a_P	a_G	a_P
I a	$H^+ \sim O \sim O$		Li^+ 0,78	0,60	Na^+ 0,98	0,95	K^+ 1,33	1,33
I b	H^- 1,27	2,08	—		—		—	
II a	—		Be^{2+} 0,34	0,31	Mg^{2+} 0,78	0,65	Ca^{2+} 1,06	0,99
II b	—		—		—			
III a	—		—		—		Sc^{3+} 0,83	0,81
III b	—		B^{3+} —	0,20	Al^{3+} 0,57	0,50	—	
IV a	—		—		—		Ti^{4+} 0,64	0,68
IV b	—		C^{4+} 0,2 C^{4-} —	0,15 2,60	Si^{4+} 0,39 Si^{4-} —	0,41 2,71	— —	
V a	— —		— —		— —		V^{6+} 0,40	0,59
V b	— —		N^{5+} 0,1 N^{3-} —	0,4 1,71	P^{5+} 0,35 P^{3-} —	0,34 2,12	— —	
VI a	—		—		—		Cr^{6+} 0,35	0,52
VI b	—		O^{6+} — O^{2-} 1,32	0,09 1,42	S^{6+} 0,34 S^{2-} 1,74	0,29 1,84	— —	
VII a VII b	— —		— F^{7+} — F^- 1,33	0,07 1,12	— Cl^{7+} — Cl^{-1} 1,81	0,26 1,91	Mn^{7+} — — —	0,46
VIII	—		—		—		—	
Zero	He 1,22	0,93	Ne 1,52	1,12	Ar 1,92	1,54	—	

Scanned with OKEN Scanner

Goldschmidt (a_G) și Pauling (a_P) *Tabelul II*

4		5		5		6		6	
a_G	a_P	a_G	a_P	a_G	a_P	a_G	a_P	a_G	a_P
—	.	Rb^+	1,49 1,48	—		Cs^+	1,65 1,69		
Cu^+	— 0,96	—		Ag^+	1,13 1,26	—		Au^+	— 1,57
—		Sr^{2+}	1,27 1,13	—		Ba^{2+}	1,43 1,35	—	
Zn^{2+}	0,83 0,74	—		Cd^{2+}	1,03 0,97	—		Hg^{2+}	1,12 1,10
—		Y^{3+}	1,06 0,93	—		La^{3+}	1,22 1,15	—	
Ga^{3+}	0,64 0,62	—		In^{3+}	0,92 0,81	—		Tl^{3+}	1,05 0,95
—		Zr^{4+}	0,87 0,80	—				—	
Ge^{4+} Ge^{4-}	0,44 0,53 — 2,72	— —		Sn^{4+} Sn^{4-}	0,74 0,71 — 2,94			Pb^{4+}	0,84 0,84
As^{5+} As^{3-}	— 0,47 — 2,22	— —		Sb^{5+} Sb^{3-}	— 0,62 — 2,45	Lu^{3+}	0,99 —	Bi^{5+}	— 0,74
—		Mo^{6+}	— 0,62	—		W^{6+}	0,68 0,66		
Se^{6+} Se^{2-}	— 0,42 1,91 1,98	— —		Te^{6+} Te^{2-}	— 0,46 2,11 2,22		— —		— —
— Br^{7+} Be^-	— — 0,39 1,91 1,95	— —		I^{7+} I^-	— — 0,50 2,20 2,16		— —	Th^{4+}	1,10 1,02 —
—		—		Os^{4+} Ir^{4+}	0,67 0,65 0,66 0,64		—		—
Kr	2,21 1,69	—		Xe	2,30 1,90		—		—

Scanned with OKEN Scanner

Radiațiile spectrului vizibil pot fi deci absorbite de ionii elementelor de tranziție. Astfel:

Cr^{2+}	2,8,12	Co^{2+}	2,8,15
Cr^{3+}	2,8,11	Co^{3+}	2,8,14
Ni^{2+}	2,8,16		
Fe^{2+}	2,8,14		
Fe^{3+}	2,8,13		
Mn^{2+}	2,8,13		
Mn^{3+}	2,8,12		
Cu^{2+}	2,8,17*	etc.	

Lumina albă incidentă, devine colorată la ieșirea din ion (se produc absorbții). De aceea sărurile acestor cationi sînt colorate[1].

În concluzie, ionii care au structura electronică a gazelor inerte (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+} etc.), precum și ionii cu structura electronică nesaturată (ex. Zn^{2+}, Hg^{2+}) sînt incolori.

O altă proprietate a ionilor care este determinată de structura lor electronică este magnetismul.

Ionii care au structuri electronice incomplete sînt paramagnetici; acesta este cazul elementelor de tranziție.

Ionii care conțin straturi electronice diferite de 8, 18 sau 32 electroni sînt paramagnetici, iar ionii care posedă straturi saturate sau pseudosaturate (8, 18 sau 32 electroni) sînt *diamagnetici*. Astfel, ionii:

Cu^+	2,8,18	diamagnetic
Cu^{2+}	2,8,17	paramagnetic
Ag^+	2,8,18,18	diamagnetic
Ag^{2+}	2,8,18,17	paramagnetic (AgF_2)

Elementele din grupele principale ale sistemului periodic formează ioni care au o structură electronică stabilă (comparabilă gazelor inerte). Acești ioni au raza ionică mare, iar căldura de formare destul de mică.

Elementele din grupele secundare formează ioni cu structura electronică periferică pseudosaturată sau de 18 electroni incompletă. Raza ionică a acestora este mai mică, iar căldura lor de formare este ridicată.

Acești ioni au un cîmp electric exterior care face ca ionizarea sărurilor să fie mai redusă și manifestă tendința de a forma combinații complexe. De asemenea, acești ioni manifestă o putere de polarizare mai pronunțată decît ionii cu structura gazelor inerte, ei înșiși fiind ușor polarizabili.

Ionii cu o structură de 18 electroni incompletă posedă această proprietate în mai mare măsură decît ionii cu 8 electroni.

Structura electronică a ionilor prezintă un deosebit interes din punct de vedere al studiului proprietăților analitice, precum și al clasificării lor.

Astăzi, caracterele analitice ale ionilor sînt puse în legătură cu structura lor electronică.

Astfel, cationii care au stratul electronic exterior format din 18 și 18 + 2 electroni formează, în general, sulfuri greu solubile în mediu acid, deci ei precipită cu hidrogenul sulfurat.

---

* Ionul Cu^+ (2, 8, 18), avînd o structură pseudosaturată, este incolor.

[1] Trebuie să se aibă în vedere și fenomenul de polarizare a ionilor hidratați (vezi fenomenul de polarizare).

Scanned with OKEN Scanner

Cationii cu structura de 18 electroni incompletă formează cu hidrogenul sulfurat precipitate de sulfuri, dar precipitarea are loc mai ales în mediu slab acid sau alcalin.

Deci sulfurile acestor cationi sînt solubile în mediu acid (la pH $< 1{,}5$).

Cationii care au structură electronică asemănătoare gazelor inerte, fiind greu polarizabili și polarizanți slabi, nu precipită cu hidrogenul sulfurat; sulfurile acestor cationi sînt solubile în apă.

Solubilitatea diferitelor săruri (de exemplu a sulfurilor) este influențată de numărul de electroni din stratul electronic exterior sau penultimul înveliș. Aceasta poate fi ilustrată după cum urmează:

ionul	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
	MnS	FeS	NiS	CuS
Ps =	$7 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-19}$	NiSα $3 \cdot 10^{-21}$ NiSγ $1{,}4 \cdot 10^{-24}$	$4{,}0 \cdot 10^{-38}$

Tot aci trebuie arătat că structura electronică a ionilor determină caracterul acido-bazic al hidroxizilor.

Caracterul bazic al hidroxizilor pe care îi formează ionii cu straturi periferice complete de 2 și 8 electroni este mai puternic decît al celor cu straturi de 18 electroni și 18 electroni incomplet.

Caracterul bazic al hidroxizilor este influențat și de raza ionului; pentru structuri electronice analoge se constată că acest caracter variază în aceeași perioadă, adică scade de la primul element la ultimul. Hidroxizii primelor elemente sînt baze puternice, ai celor mijlocii au caracter amfoter, iar apoi se manifestă caracterul acid.

Influența structurii stratului electronic exterior al ionului se manifestă prin slăbirea proprietăților bazice și creșterea celor acide în ordinea:

8 electroni — înveliș incomplet — 18 electroni și 18 + 2 electroni.

Întrucît este greu de stabilit o diferențiere în proprietățile chimice ale ionilor (cationi) cu structuri electronice asemănătoare, s-a introdus o nouă caracteristică energetică a ionilor „potențialul ionic“ (Cartledge, A.F. Kapustinski, V.K. Semencenko, I.V. Hodakov etc.), dată de raportul dintre sarcina ionului și raza sa (z/r).

Astfel, folosind și această valoare se poate face mai ușor o comparație între diferiți hidroxizi.

Tabelul III

	hidroxizi bazici amfoteri		acizi
	Potențiale ionice		
Ioni cu structură de 8 electroni	4,7	4,7—8,6	8,6
Ioni cu structura electronică de 18 electroni complet	2,0	2,0—6,0	> 6,0

Caracterele analitice ale cationilor față de ale anionilor sînt cu totul diferite, ceea ce face ca și cercetarea lor să fie diferită.

În cercetarea analitică se manifestă două tendințe: de a folosi direct caracterele analitice ale ionilor, sau de a proceda mai întîi la o separare a ionilor în grupe analitice și apoi de a folosi caracterele lor analitice.

Scanned with OKEN Scanner

Împărțirea ionilor pe grupe analitice este cea mai rațională, deoarece, datorită proprietăților asemănătoare ale unor ioni, ca urmare a analogiilor de structură electronică, identificarea directă a ionilor este împiedicată de prezența altora.

Cationii au o poziție privilegiată din punct de vedere al clasificării în grupe.

La început, clasificarea cationilor în grupe analitice s-a făcut empiric, după caracterele de solubilitate a unor săruri.

Folosind caracterele ionilor determinate de structura electronică (structura electronică și potențialele ionice), N.I. Blok a elaborat o nouă clasificare analitică a cationilor.

Un alt cercetător sovietic, K.A. Iațimirski, folosește pentru clasificarea analitică a ionilor două caracteristici energetice:

a) caracteristica electrostatică, adică raportul dintre pătratul sarcinii electrice și raza ionică (z^2/r);

b) caracteristica covalentă, adică afinitatea pentru electroni a ionului în soluție apoasă (K).

După cum se știe, ionii exercită unii asupra altora atracții electrostatice; ei au și o anumită tendință de a forma covalențe. Interacțiunea electrostatică a unui anumit ion cu alți ioni este determinată de caracteristica z^2/r, iar tendința ionului de a forma legături covalente este determinată de cealaltă caracteristică (K).

Dacă se consideră valorile acestor caracteristici, nu numai că se deosebesc bine grupele analitice existente, dar se poate realiza și o lărgire a actualei clasificări analitice, prin introducerea de noi grupe.

Comportarea ionilor față de reactivii care conțin atomi ușor polarizabili (hidrogenul sulfurat, sulfura de amoniu etc.) este determinată de valoarea afinității pentru electroni a ionilor în soluții apoase și, în funcție de această valoare, toți cationii pot fi împărțiți în trei grupe:

Grupa I. Din această grupă fac parte cationii monovalenți (cu o afinitate pentru electroni mai mică decît 30 Kcal), cationii bivalenți (cu o afinitate mai mică decît 70 Kcal) și cationii trivalenți (cu o afinitate mai mică decît 190 Kcal), precum și o serie de cationi tetravalenți cu afinitate electronică mică.

Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+
Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} Ba^{2+}, Ra^{2+} (Eu^{2+})
Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Lu^{3+}, Ac^{3+}, Cr^{3+} (V^{3+}, Ti^{3+})
Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}

Cationii din această grupă au o structură electronică exterioară de 2 și 8 electroni completă, iar cei cu sarcini mari au un număr mic de electroni (cel mult 3) în subgrupa 3 d. Ei nu sînt ușor deformabili, de aceea nu precipită cu H_2S, nici în mediu acid, nici în mediu bazic.

Grupa a II-a. Din această grupă fac parte cationii bivalenți cu o afinitate pentru electroni cuprinsă între 70 și 130 Kcal și cationii trivalenți cu o afinitate pentru electroni cuprinsă între 190 și 230 Kcal, și anume:

Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}
Fe^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}

Din această grupă fac parte ioni cu un strat electronic de 18 electroni incomplet, cu un înveliș incomplet de 4—8 electroni în subgrupa 3 d, precum și cationi bi- și trivalenți cu un strat de 18 electroni și cu o valoare relativ mare a caracteristicii electrostatice (Zn^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}).

Scanned with OKEN Scanner

Cationii din acestă grupă sînt polarizanți relativ puternici, ei înșiși polarizîndu-se puternic, iar prin interacțiunea lor cu ionul S^{2-} formează sulfuri greu solubile în apă.

Grupa a III-a. Din această grupă fac parte cationii cu una, două sau trei sarcini și cu o valoare a afinității pentru electroni care depășește 30, 130, respectiv 230 Kcal.

Din această grupă fac parte și așa numiții cationoizi, adică atomi polarizați pozitiv ai elementelor, care nu formează acvoioni simpli și care dau anioni sau ioni complecși.

Aceștia sînt:

Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+}, Tl^{+} (Hg_2^{2+})
Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} Sn^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}
Au^{3+}, Tl^{3+}, As^{III}, Sb^{III}, Bi^{3+}, Ru^{III}, Rh^{III}, Ir^{III}
Ge^{IV}, Sn^{IV}, Mo^{IV}, Re^{IV}, Pt^{IV}
V^{V}, As^{V}, Sb^{V}
Mo^{VI}, W^{VI}

Cationii și cationoizii cuprinși în această grupă au structuri de 18 sau 18 + 2 electroni și structuri cu subgrupe 4 d și 5 d incomplete.

Excepție face ionul Cu^{2+}, care are o subgrupă 3 d incompletă. Tot din această grupă fac parte cationoizii cu structură electronică de tipul gazelor inerte și cu un grad de oxidare mai mare decît 5, dacă nu au proprietăți oxidante pronunțate (de exemplu V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI}).

Acești cationi, ușor deformabili și polarizanți puternici, formează cu H_2S precipitate practic insolubile în mediu acid.

Aceste trei grupe se subîmpart după caracteristicile electrostatice ale cationilór (amănunte vezi Gh. Ciogolea, Chimie analitică calitativă, ed. I.M.F., 1956).

Scanned with OKEN Scanner

FENOMENUL DE POLARIZARE

POLARIZAREA MOLECULARĂ

Moleculele fiind particule materiale exercită atracții unele asupra altora, conform legii atracției universale a lui Newton. Forța de atracție este direct proporțională cu produsul maselor și invers proporțională cu pătratul distanțelor dintre centrele lor.

Datorită mărimii moleculelor (acestea depășesc foarte rar un mμ), forțele de atracție sînt foarte mici, încît au scăpat multă vreme observației. De-abia cînd problema structurii materiei a căpătat o bază mai solidă, a început să se clarifice și natura forțelor intermoleculare.

În această privință sînt necesare unele precizări.

Așa cum s-a arătat, pentru moleculele combinațiilor ionice este caracteristică legătura ionică sau electrovalența, în timp ce în moleculele combinațiilor atomice atomii sînt legați prin covalențe.

Moleculele fiind neutre, ele nu exercită unele asupra altora forțe coulombiene.

Moleculele formate din atomi pot prezenta două cazuri diferite după cum sînt nepolare sau polare.

La moleculele nepolare, perechea de electroni de valență aparține în măsură egală celor doi atomi participanți la legătură, adică centrul de greutate al sarcinilor pozitive coincide cu cel al sarcinilor negative.

În moleculele polare, norul electronic este deplasat către unul din atomii participanți la legătură, în așa fel încît centrul de greutate al acestui nor negativ nu mai coincide cu centrul de greutate al sarcinilor pozitive.

Legătura polară este intermediară între legătura ionică pură și covalentă pură (din moleculele nepolare).

Asemenea molecule pot fi considerate ca fiind formate prin asocierea unei sarcini negative e cu una pozitivă egală cu ea, așezate la distanța d, cele două sarcini fiind strîns legate între ele. Apar astfel dipoli electrici, caracterizați prin momentul dipol.

$$\mu = e \cdot d$$

Aceste molecule au un moment *dipol permanent*.

În afara momentului dipolar propriu, molecula poate suferi o deplasare, o deformare sub influența unui cîmp electric, apărînd un moment dipolar indus.

Fenomenul acesta este cunoscut sub numele de *polarizare*.

Scanned with OKEN Scanner

Este de observat că un cîmp electric poate acționa diferit asupra moleculelor substanțelor, în funcție de natura moleculelor.

Astfel, deosebim:

1. o deplasare a învelișului electronic, fără ca poziția nucleelor atomilor să sufere vreo deplasare *(polarizare electronică de deplasare)*;

2. o deplasare a ionilor (în cazul moleculelor ionice) sau a atomilor (în cazul moleculelor polare), împreună cu nucleele atomilor respectivi *(polarizare ionică respectiv atomică de deplasare)*;

3. o orientare a dipolilor (în cazul moleculelor polare) paralel cu direcția cîmpului exterior *(polarizare de orientare)*.

Polarizările electronice și ionice nu depind de temperatură, pe cînd cea de orientare este într-un raport invers proporțional cu temperatura absolută.

Dipolul indus există numai atîta timp cît există forța exterioară a cîmpului electric. În momentul cînd aceasta încetează, dispare și dipolul indus.

Dipolmomentul indus este proporțional cu intensitatea cîmpului E și cu deformabilitatea moleculei.

$$\mu_1 = \bar{a}E$$

Cu excepția moleculelor perfect simetrice deformabilitatea este — în general — diferită în funcție de direcție (anizotropia polarizării).

Sub influența unui cîmp electric, se exercită o acțiune atît asupra nucleelor, cît și a electronilor atomilor care alcătuiesc molecula. Se produce mai întîi deformarea moleculei, cu apariția unui dipol indus și apoi orientarea acestui dipol după regulile electrostatice (fig. 8).

Valoarea dipolului indus va fi cu atît mai mare, cu cît intensitatea cîmpului inductor este mai mare și cu cît tendința de deformabilitate a moleculei, respectiv cu cît deplasarea nucleelor și electronilor din atomi este mai mare. Se știe însă că electronii sînt cu atît mai ușor deplasabili cu cît ei sînt situați mai departe de nucleu, deci cu cît forțele de atracție dintre nucleu și electroni sînt mai mici. Deformabilitatea moleculei este influențată însă și de atomicitatea ei; cu cît o moleculă conține mai mulți atomi, respectiv greutatea moleculară este mai mare, cu atît tendința de deformare este mai mare.

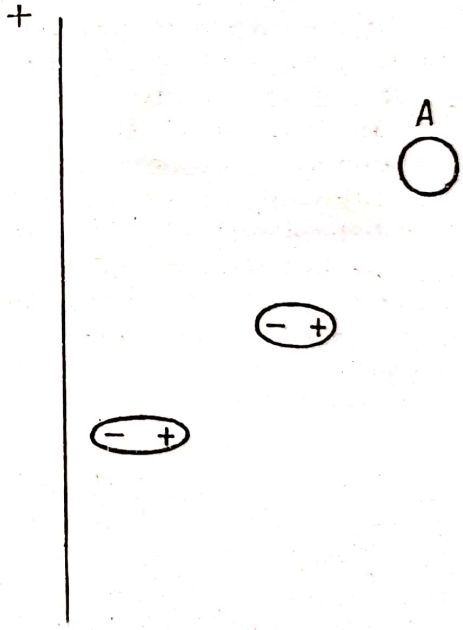


Fig. 8. — Polarizarea unei molecule nepolare.

Un exemplu de deformabilitate a moleculelor nepolare ni-l oferă molecula biatomică de clor sub influența apei.

Moleculele polare, adică acele molecule care au dipol permanent, suferă și ele un fenomen de polarizare.

În absența unui cîmp electric exterior, moleculele polare sînt așezate mai mult sau mai puțin dezordonat. Sub influența cîmpului exterior, ele se orientează cu polii de semn contrar spre corpul care creează cîmpul. Tot-

Scanned with OKEN Scanner

odată se produce și o deformare a moleculelor, așa încît se poate spune că polarizarea asupra moleculelor polare are două efecte: unul de orientare și altul de deformare.

Orientarea dipolului permanent se face cu atît mai ușor cu cît și valoarea dipolului este mai mare, precum și cu cît intensitatea cîmpului electric este mai mare.

În cazul moleculelor polare, deformarea poate avea ca efect uneori o mărire iar alteori o micșorare a dipolului. Cînd dipolul indus nu coincide cu direcția dipolului permanent, are loc micșorarea, iar dipolul rezultant reprezintă însumarea celor doi dipoli, permanent și indus.

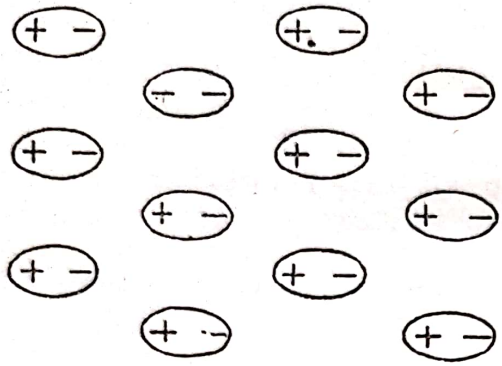


Fig. 9.—Polarizarea moleculelor polare.

Influența care provoacă o polarizare se observă atît între moleculele nepolare, cît și între moleculele polare. Astfel, în absența unui cîmp electric exterior două molecule nepolare exercită una asupra celeilalte forțe de atracție, așa-numitele *forțe de dispersie*, determinate de mișcarea permanentă a constituenților atomilor (electroni și nuclee).

Două molecule polare, așezate la o distanță suficient de mică, se orientează în așa fel încît polii de semn contrar să fie în apropiere; deci, o polarizare de orientare (fig. 9).

Dar, deși în parte forțele de atracție între polii de semn contrar sînt compensate de forțele de respingere, în afara orientării moleculelor însoțită de o mărire a atracției, se mai produce și o deformare a moleculelor, luînd naștere dipoli induși.

În mod asemănător acționează și moleculele polare asupra celor nepolare, cu singura deosebire că mai întîi se produce deformarea și apoi orientarea. Forțele care iau naștere astfel se numesc forțe de inducție.

Fenomenul de polarizare capătă astfel o importanță deosebită, întrucît o serie de fenomene pot fi privite astăzi ca o consecință a polarizării moleculare și ionice. Lucrurile sînt cu atît mai firești, cu cît se știe că orice corp este format dintr-o infinitate de molecule și atomi, care se influențează reciproc.

POLARIZAREA IONILOR

Ionii se comportă față de un cîmp electric sau magnetic la fel ca moleculele, cu singura deosebire că ei nu sînt electric neutri.

Și aci se deosebesc: ioni care nu prezintă un dipol permanent (ioni elementari, de exemplu Cl^-, S^{2-} etc.), precum și ioni care prezintă un dipol permanent (HO^-, CN^- etc.).

Sub influența unui cîmp electric exterior, straturile electronice ale ionilor se vor deforma. Deoarece învelișurile electronice interioare sînt mai strîns legate de nucleu, deformarea învelișului se poate pune numai pe seama celui exterior. Se obțin în felul acesta indicații asupra deformabilității relative a diferiților ioni elementari. O măsură directă a acestei deformabilități este mărimea dipolului creat sub influența unui cîmp electric exterior. Este însă de arătat că deformabilitatea, respectiv dipolul indus este determinat

Scanned with OKEN Scanner

de gradul de deplasare a diferitelor orbite electronice din stratul exterior, cît și de numărul de orbite deformate.

Intervine însă forța de atracție a electronilor de către nucleu; cînd atracțiile dintre nucleu și electroni sînt mari deformația este mică, adică cu cît sarcina nucleului este mai mare, cu atît deformația este mai mică.

Pe baza rezultatelor experimentale se pot trage anumite concluzii asupra deformabilității ionilor, în funcție de structura lor electronică.

Astfel:

— Deformabilitatea ionilor cu învelișuri de electroni incomplete sau cu învelișuri de 18 electroni este mai mare decît a ionilor care au configurația gazelor inerte (cu structura periferică de 8 electroni).

— Deformabilitatea ionilor izoelectronici (cu înveliș electronic de același fel) scade pe măsură ce scade sarcina lor pozitivă:

$$O^{2-} > F^- > Ne > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+} > Si^{4+}$$

Această comportare este o consecință a faptului că forțele de atracție exercitate asupra electronilor sînt cu atît mai mari, cu cît ionul are o sarcină electrică negativă mai mică sau o sarcină electrică pozitivă mai mare (vezi legea lui Coulomb).

— Ionii cu o structură electronică analogă sînt cu atît mai deformabili cu cît volumul (respectiv masa lor) este mai mare

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$$F^- < Cl^- < Br^- < J^-$$

Deformabilitatea ionilor crește deci cu volumul ionic și cu sarcina negativă. Aceasta înseamnă că ionii S^{2-}, J^- etc. și Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} etc. sînt cei mai mult deformabili, pe cînd ionii cu structura asemănătoare gazelor inerte (și mai ales cei polivalenți) sînt cei mai puțin deformabili.

O apreciere cantitativă asupra deformabilității ionilor se poate face în funcție de *coeficientul de polarizare* ($\alpha \cdot 10^{24}$ cm^3).

În soluții diluate, acțiunea reciprocă a ionilor este redusă la minimum.

Un ion posesor al unei sarcini electrice creează el însuși un cîmp electric; ceea ce face ca el însuși să exercite o acțiune polarizantă asupra altor ioni din vecinătatea sa. Această acțiune poate căpăta uneori valori considerabile, de care trebuie să se țină seama în acțiunea reciprocă a ionilor.

Tabelul I

Valorile coeficienților de polarizare la cîțiva ioni

O^{2-}	2,74	Na^+	0,187
F^-	0,96	K^+	0,888
S^{2-}	8,94	Rb^+	1,49
Se^{2-}	1,14	Cs^+	2,57
Te^{2-}	16,1	Be^{2-}	0,008
Cl^-	3,57	Mg^{2+}	0,103
Br^-	4,99	Ca^{2+}	0,552
J^-	7,57	Sr^{2+}	1,02
HO^-	1,88	Ba^{2+}	1,86
HS^-	5,23	Al^{3+}	0,065
		Si^{4+}	0,043

Așadar, doi ioni angajați într-o anumită combinație sînt, pe de o parte deformabili, dar în același timp fiecare dintre ei are o acțiune deformantă unul asupra altuia. Acțiunea cationului este însă mult mai mare decît a anionului.

Scanned with OKEN Scanner

În majoritatea cazurilor, acțiunea polarizantă a anionului asupra cationului este neglijabilă. Cînd însă cationul are o acțiune polarizantă puternică și totodată este și ușor deformabil, acțiunea polarizantă a anionului nu poate fi neglijată. În acest caz, cationul creează un dipol indus mare în anion și acțiunea polarizantă a anionului asupra cationului este importantă.

Se pot stabili și aci anumite reguli în ceea ce privește acțiunea deformantă reciprocă (polarizantă) a ionilor, și anume:

1. Acțiunea deformantă a unui ion este cu atît mai puternică, cu cît sarcina sa este mai mare și volumul ionic mai mic; în acest caz cîmpul electric este mai intens.

2. Acțiunea deformantă a ionilor depinde de structura lor, și anume: cei mai puțin deformabili sînt ionii cu înveliș periferic de 8 electroni; urmează ionii cu învelișul electronic de 18 electroni incomplet, iar ionii cu stratul electronic exterior format din 18 electroni sînt cei mai deformabili.

În general, ionii cei mai ușor deformabili sînt și cei mai activi prin acțiunea lor deformantă.

3. În cazul cînd ionii au aceeași structură electronică periferică și aceeași sarcină electrică, acțiunea polarizantă crește o dată cu raza lor.

Din cauza polarizării mutuale, ionii despărțiți pot exista doar în stare lichidă sau solidă, deoarece în acest caz fiecare din ei, fiind înconjurat în mod simetric de ioni cu sarcini opuse, acțiunea acestora se compensează în bună parte. În stare gazoasă însă influența reciprocă a ionilor este mult mai pronunțată.

Ionul de hidrogen (protonul) are o situație excepțională. Fiind un simplu nucleu fără electroni, el nu poate fi respins de ionii negativi și se poate apropia de ei foarte mult. Deformarea ionului negativ provocată de această apropiere duce la pătrunderea protonului în învelișul de electroni al ionului negativ. În felul acesta se explică formarea unor acizi.

Astfel, în acidul clorhidric distanța dintre hidrogen și clor este de 1,28 Å, pe cînd raza ionului Cl^- este 1,81 Å. În plus, efectul de polarizare asupra anionului micșorează valoarea dipolului aparent și legătura devine în bună parte covalentă. În același timp, pătrunderea ionului de hidrogen în învelișul electronic al anionului mărește sarcina pozitivă internă și, implicit, mărește stabilitatea învelișului electronic; deci micșorează polarizabilitatea, respectiv refracția molară.

Trebuie menționat că acest caz nu este singurul. Astfel, în moleculele de halogenuri ale metalelor alcaline (în stare de vapori) se constată o reducere a distanței între cei doi ioni, ca o consecință a polarizării reciproce.

Exemple:

KCl ... distanța între ioni 2,79 Å, lungimea dipol 1,67 Å,
KBr... distanța între ioni 2,94 Å, lungimea dipol 1,89 Å
KI ... distanța între ioni 3,23 Å, lungimea dipol 1,91 Å

În seria: $O^{2-} > HO^- > H_2O > H_3O^+$ polarizarea descrește de la stînga la dreapta.

Cu ajutorul polarizării se pot interpreta o serie de fenomene.

Astfel, fenomenele de topire și disociere termică sînt influențate de polarizarea reciprocă a ionilor. Cu cît ionii sînt mai deformabili (polarizabili), cu atît temperatura de topire este mai scăzută. La fel, disocierea termică se produce mai ușor dacă ionii sînt mai ușor deformabili. Astfel, disocierea

Scanned with OKEN Scanner

termică a fluorurii de calciu este extrem de mică, chiar la temperaturi foarte ridicate, deoarece ionii acestei sări sînt foarte puțin deformabili.

Dimpotrivă halogenurile metalelor nobile și seminobile se disociază termic relativ ușor; stabilitatea lor termică scade de la fluoruri la ioduri. În acest caz, anionul se deformează atît de ușor, încît electronul anionului trece la cation. De exemplu:

$$AuCl_3 \longrightarrow AuCl + Cl_2$$

$$2AgCl \longrightarrow 2Ag + Cl_2$$

Deosebit de importante sînt fenomenele de oxidare, culoarea corpurilor, disocierea electrolitică, caracterul bazic al hidrooxizilor, fenomenul de precipitare, hidroliza, formarea de complecși etc.

După cum s-a arătat, ionii H^+ produc o micșorare a polarizabilității mai ales la anionii oxigenați, prin pătrunderea în atmosfera electronică. Aceasta are drept consecință micșorarea stabilității acizilor oxigenați (de exemplu ionul NO^-_2 este destul de stabil, pe cînd HNO_2 este puțin stabil. În molecula acidului azotos, prin pătrunderea ionului H^+ în atmosfera electronică a NO_2^- se produce o micșorare a deformabilității, care explică nestabilitatea acidului azotos, ceea ce face ca molecula de apă să se desprindă ușor.

$$2HNO_2 \longrightarrow NO + NO_2 + H_2O$$

Prin mărirea nestabilității moleculei de HNO_2 crește însă puterea oxidantă. De regulă, anionii nestabili, mai ales în mediu acid, cînd există sub formă de acid, sînt și cei mai puternici oxidanți; ei sînt cu atît mai oxidanți cu cît nestabilitatea lor este mai mare.

În cazul sărurilor se produce o micșorare a stabilității moleculelor prin încălzire, prin micșorarea deformabilității. Așa se explică de ce unele săruri, care în soluție apoasă sînt fără acțiune oxidantă, sînt oxidanți destul de energici prin încălzire.

De exemplu KNO_3, în soluție apoasă, nu oxidează Mn^{2+}, Cr^{3+}, J^- etc., pe cînd prin încălzire oxidează acești ioni pînă la valențele superioare.

$$MnO + 2KNO_3 = MnO_3 + 2KNO_2$$

$$Cr_2O_3 + 3KNO_3 = 2CrO_3 + 3KNO_2 \text{ etc.}$$

Dacă și anionul exercită o acțiune polarizantă asupra ionului de hidrogen, acidul format se va caracteriza printr-o disociere mică, respectiv el va fi un acid cu atît mai slab, cu cît deformarea ionilor este mai mare.

De exemplu, H_2S este un acid foarte slab, deoarece S^{2-} este ușor deformabil.

CULOAREA SUBSTANȚELOR

Așa cum se va vedea, substanțele colorate se pot împărți în două grupe:

— cele care sînt formate din unul sau ambii ioni colorați, de exemplu $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$;

— și cele care sînt formate din ioni incolori, dar care în stare moleculară apar colorate. De exemplu: PbJ_2, HgJ_2, CdS etc.

Apariția colorației la ambele categorii de substanțe se explică — în general — prin deformarea puternică a ionilor, mai ales a anionilor de către cationi.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, ionii Pb^{2+} și J^- sînt incolori. Prin combinarea lor formează molecule PbJ_2, în care apar dipoli induși mari și substanța apare colorată în galben. Prin dizolvare în apă la cald culoarea dispare, deoarece se produce disocierea în ioni care sînt incolori.

Tot așa se explică de ce unii ioni formează precipitate colorate într-un fel cu anumiți anioni, și colorate diferit cu alții.

De exemplu, fericianurile de potasiu, sodiu și calciu etc. sînt galbene sau albe, pe cînd cele cu ionii ușor polarizabili, ca de exemplu Ag^+, Cu^+, sînt colorate intens în roșu-brun; tot astfel și cromații.

În același mod se explică culoarea sulfurilor, oxizilor, hidroxizilor.

După cum s-a arătat, dintre ionii S^{2-}, O^{2-}, HO^-, cel mai ușor polarizabil este S^{2-}. Din cauza aceasta, sulfurile cationilor ușor polarizabili sînt negre sau colorate, pe cînd cele ale cationilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt albe. Hidroxizii sînt mai puțin colorați, deoarece și ionul HO^- este mai puțin polarizabil, pe cînd oxizii apar mai mult colorați, ionul O^{2-} fiind mai ușor polarizabil decît ionul HO^-.

Apariția culorii la unii ioni se datorește unui fenomen de polarizare cu molecula de dizolvant (fenomenul de solvatare a ionilor).

În grupa metalelor alcaline substanțele colorate sînt extrem de rare, deoarece cationii lor sînt foarte greu deformabili.

În strînsă legătură cu polarizarea reciprocă stă fenomenul de disociere electrolitică. Menționăm că disocierea electrolitică se produce cu atît mai greu, cu cît polarizarea ionilor dintr-o moleculă este mai puternică. De exemplu, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$ se disociază foarte puțin în ioni, pe cînd KCl se disociază total.

Ionii formați reținîn jurul lor molecule de dizolvant (ioni solvatați). Dacă între ioni și moleculele de dizolvant apar forțe de polarizare puternice, acestea duc la formarea hidroxizilor. Deci solvoliza este determinată de deformarea reciprocă a constituenților ionilor solvatați.

Scanned with OKEN Scanner

CINETICA CHIMICĂ

VITEZA DE REACȚIE ȘI FACTORII CARE O INFLUENȚEAZĂ

Vom aminti pe scurt care sînt bazele cineticii chimice, care studiază viteza reacțiilor chimice.

Putem să prevedem cu exactitate dacă o anumită reacție chimică este posibilă, bazîndu-ne pe legile termodinamicii, dar nu putem scoate din aceste legi nici o indicație cu privire la condițiile în care are loc reacția în realitate, de exemplu: asupra timpului necesar pentru stabilirea echilibrului (la reacțiile reversibile, care sînt foarte numeroase) și nici asupra transformărilor intermediare pe care le suferă moleculele. În adevăr, termodinamica se ocupă numai de starea inițială și finală a sistemelor care suferă transformări și nu de drumul parcurs între aceste stări.

Se demonstrează experimental că multe echilibre prevăzute de termodinamică nu se stabilesc decît extrem de încet, așa că pot exista sisteme mult depărtate de starea de echilibru și care totuși apar ca perfect stabile. Asemenea sisteme se găsesc într-o stare de echilibru nestabil. La stabilirea echilibrului se opun așa numitele „inhibiții" sau „piedici".

Se spune că substanțele au *o inerție* unele față de altele. O astfel de inerție arată mai ales moleculele combinațiilor atomice (combinațiile în care atomii sînt legați prin covalențe). Moleculele acestor combinații opun o rezistență influențelor exterioare. Ele au o tendință redusă de a se combina cu alte molecule, adică de a-și desface covalențele, spre a le reface în alt mod. Inerția se manifestă, însă, numai la temparatură joasă; ea se atenuează și apoi dispare cînd se ridică temperatura. Întîlnim la tot pasul acest fenomen de întîrziere sau de împiedicare a unei reacții termodinamic posibilă. Un amestec de oxigen și hidrogen poate fi păstrat indefinit, la temperatura obișnuită, fără să se observe formarea de apă.

La fel, cărbunele poate fi păstrat la temperatură joasă în oxigen curat fără să se combine. Din punct de vedere termodinamic, sistemele formate din O_2 și H_2 sau din C și O_2 nu ar trebui să fie stabile, ci ar trebui să se transforme în H_2O, respectiv în CO_2, deoarece aceste două combinații au energii libere de formare negative foarte mari. Un depozit de cărbuni și majoritatea substanțelor organice, printre care și alimentele, nu ar putea fi conservate în aer; multe substanțe nu ar putea exista și chiar viața pe pămînt ar fi imposibilă, dacă echilibrele chimice s-ar stabili imediat, în sensul prevăzut de legile termodinamicii.

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie deci să se facă o deosebire între energia liberă a unei reacții, reprezentînd oarecum forța motrice care împinge sistemul spre starea de echilibru, și între ușurința cu care se produce reacția. Ușurința cu care se produce reacția se exprimă prin viteza cu care sistemul se apropie de starea de echilibru.

Unele reacții au o energie liberă negativă mare, dar au o viteză mică (la o anumită temperatură); altele, dimpotrivă, deși au o energie liberă mică, se petrec într-un timp scurt. În general, reacțiile care au loc între ioni de semn opus decurg într-un timp infinit de scurt, din care cauză viteza lor nu poate fi măsurată. Reacțiile la care iau parte moleculele conținînd legături covalente se petrec, de cele mai multe ori, într-un timp finit. Viteza acestor reacții poate deci să fie măsurată.

Prin *viteză de reacție* se înțelege descreșterea cantităților de substanțe inițiale sau creșterea cantităților de substanțe finale în funcție de timp. În timpul reacției, cantitățile sau, mai exact, concentrațiile substanțelor inițiale sînt puțin mai mici, iar concentrațiile substanțelor finale puțin mai mari decît în momentul precedent. Viteza de reacție nu este deci constantă, ci ea descrește mereu, începînd de la valoarea inițială (cea mai mare) și tinde la sfîrșit către zero, pe măsură ce scad concentrațiile substanțelor inițiale.

Viteza de reacție poate fi măsurată pe baza variației, în unitate de timp, a concentrației substanțelor care reacționează.

La măsurarea vitezelor de reacție, concentrația se exprimă de obicei prin numărul de moli de substanță conținut într-un litru. Să presupunem că la un moment dat concentrația uneia dintre substanțele puse să reacționeze a fost egală cu 3 moli la litru, iar după un minut ea a devenit egală cu 2,7 moli la litru. Deci, concentrația a scăzut cu 0,3 moli într-un minut. Aceasta înseamnă că din cantitatea inițială de substanță, aflată într-un litru, au reacționat 0,3 moli în interval de un minut.

În consecință, valoarea care indică variația concentrației poate servi drept măsură a cantității de substanță care s-a transformat în unitatea de timp, adică poate servi drept măsură a vitezei de reacție. În felul acesta viteza de reacție se exprimă prin numărul de moli care se transformă în unitatea de timp, raportînd acest număr la un litru.

În cazul considerat, viteza de reacție va fi egală cu 0,3 moli pe minut.

Întrucît substanțele reacționează în cantități echivalente, viteza de reacție poate fi apreciată pe baza variației concentrației oricăreia din substanțe.

Viteza fiecărei reacții este în funcție, atît de natura substanțelor care reacționează cît și de condițiile în care decurge reacția. Cele mai importante din aceste condiții sînt: *concentrația*, *temperatura și prezența catalizatorilor*.

Concentrația. Variația vitezei de reacție în funcție de concentrațiile substanțelor reactante este lesne de înțeles, dacă se pornește de la considerații cinetice.

Vom considera, ca exemplu, reacția dintre două substanțe gazoase, amestecate în anumite volume, la o anumită temperatură.

Moleculele gazelor se mișcă în toate direcțiile cu o viteză destul de mare și, în aceste condiții, ele trebuie inevitabil să se întîlnească și să se ciocnească una cu alta. Este evident că acțiunea între molecule se poate produce numai la ciocnirile lor. Așadar, cu cît moleculele se vor ciocni mai des, cu atît mai

Scanned with OKEN Scanner

repede va avea loc transformarea substanțelor în altele noi, adică cu atît viteza de reacție va fi mai mare.

Dar frecvența ciocnirilor depinde, în primul rînd, de numărul moleculelor aflate în unitatea de volum, adică de concentrațiile lor.

Trebuie adăugat, însă, că fiecare ciocnire dintre molecule nu duce în mod obligatoriu la formarea unor molecule noi. Teoria cinetică permite să se calculeze cîte ciocniri trebuie să se producă în unitatea de timp, la concentrațiile date ale substanțelor reactante și la temperatura dată. Din totalul de molecule există, deci, un anumit procent de molecule mai „active", adică de molecule care, în momentul ciocnirii, au o energie mai mare.

Interacțiunea chimică se produce numai prin ciocnirea acestor molecule mai „active", pe cînd celelalte molecule se îndepărtează după ciocnire și rămîn nemodificate.

Ori care ar fi, însă, procentul de molecule „active", numărul lor absolut (în unitatea de volum), deci și numărul de ciocniri *utile* (eficace), va crește o dată cu concentrația și, de aceea, va crește și viteza de reacție.

Dar care este relația cantitativă dintre viteza de reacție și concentrația substanțelor care reacționează?

Pentru a cunoaște această relație, vom considera reacția de formare a HJ din iod și hidrogen:

$$H_2 + J_2 = 2\ HJ$$

Presupunem că introducem într-un vas, la o anumită temperatură, volume egale de hidrogen și de vapori de iod și că amestecul se comprimă în așa fel, încît concentrația fiecărui gaz devine egală cu 0,1 moli la litru.

Presupunem că în cursul reacției dintre cele două gaze se transformă în HJ — în interval de un minut — cîte 0,001 moli de hidrogen și de iod, adică viteza de reacție este egală cu 0,001 moli pe minut.

Dacă se mărește concentrația unuia din gaze de 2, 3 sau de 4 ori (prin introducerea cantității respective din acel gaz în același vas), este evident că și numărul de ciocniri între moleculele de hidrogen și iod, în unitatea de timp, va crește tot de atîtea ori; deci tot de atîtea ori va crește și viteza reacției dintre ele.

Dacă concentrația ambelor gaze va crește concomitent, de exemplu a celui dintîi de 2 ori, iar a celuilalt de 4 ori, viteza reacției va crește de 8 ori și va deveni egală cu $0{,}001 \times 2 \times 4 = 0{,}008$ moli pe minut.

În felul acesta ajungem la concluzia următoare: *viteza unei reacții chimice este proporțională cu produsul concentrațiilor substanțelor care reacționează.*

La această concluzie, foarte importantă pentru chimie, a ajuns savantul rus Beketov, în anul 1865.

Mai tîrziu această concluzie a permis suedezilor Guldberg și Waage (1867) să formuleze *legea acțiunii maselor*, sau numai legea maselor.

Pentru a ajunge la expresia matematică a legii acțiunii maselor, vom începe prin a considera reacțiile cele mai simple, în care o moleculă dintr-o substanță oarecare reacționează cu o moleculă din altă substanță.

Aceste reacții pot fi reprezentate prin următoarea ecuație generală:

$$A + B = C$$

Scanned with OKEN Scanner

Notăm concentrațiile substanțelor A și B, prin $[A]$ și $[B]$, iar viteza de reacție prin v și atunci avem:

$$v = K\,[A]\,[B]$$

K este coeficientul de viteză al reacției, care are o valoare constantă pentru reacția considerată, la temperatura dată. Această mărime constantă se numește constantă de viteză

dacă $[A] = 1$ mol și $[B] = 1$ mol, vom avea:
$v = K$

Prin urmare, constanta de viteză K este egală numeric cu viteza de reacție cînd concentrațiile substanțelor reactante (sau produsul lor) sînt egale cu unitatea.

Cînd la reacție iau parte nu una, ci mai multe molecule dintr-o substanță oarecare, atunci expresia pentru viteza de reacție ia un aspect puțin diferit. De exemplu avem $2\,A + B = D$.

În acest caz pentru ca reacția să aibă loc, trebuie să se producă ciocniri la care să participe, simultan, două molecule de corp A și o moleculă de corp B.

Atunci, concentrația substanței A trebuie să apară de două ori în ecuația vitezei de reacție, adică:

$$v = K \cdot [A]\,[A]\,[B] = K.\,[A]^2\,[B]$$

Dacă se consideră cazul general, cînd m molecule de substanță A reacționează cu n molecule de substanță B, ecuația vitezei de reacție devine:

$$v = K\,[A]^m\,[B]^n$$

Dacă se consideră reacția dintre NO și O_2, atunci vom avea

$$2\,NO + O_2 = 2\,NO_2 \text{ și } v = K\,[NO]^2\,[O_2]$$

Viteza oricărei reacții chimice scade cu trecerea timpului, deoarece substanțele care reacționează se consumă treptat și, în aceeași măsură, scad și concentrațiile lor.

Trebuie relevat faptul că concluziile cu privire la dependența vitezei de reacție de concentrațiile substanțelor care reacționează nu se referă și la substanțele solide, care participă la reacții. Deoarece substanțele solide reacționează numai la suprafață, viteza de reacție nu depinde în acest caz de concentrația în volum, ci de mărimea suprafeței substanței solide.

Temperatura. Un alt factor de prim ordin de care depinde viteza de reacție este temperatura.

Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este considerabilă. S-a dovedit în mod experimental că la creșterea temperaturii cu 10°, viteza de reacție crește în medie de 2—3 ori. La scăderea temperaturii, viteza de reacție se micșorează în mod corespunzător.

Creșterea considerabilă a vitezei de reacție o dată cu ridicarea temperaturii nu poate fi explicată numai prin creșterea numărului de ciocniri dintre molecule. În conformitate cu teoria cinetică, viteza de mișcare a moleculelor crește proporțional cu rădăcina pătrată a temperaturii absolute, în timp ce viteza de reacție crește mult mai repede. De aceea, trebuie să admitem că ridicarea temperaturii provoacă nu numai ciocniri mai dese, ci mărește și numărul de ciocniri *eficace*, în urma cărora se produce reacția chimică, adică mărește procentul de molecule „active". Aceasta poate fi consecința faptului

Scanned with OKEN Scanner

că pe măsură ce se ridică temperatura, moleculele devin mai puțin stabile și deci, au o tendință mai mare de a reacționa chimic.

Catalizatorii. Al treilea factor care influențează foarte mult viteza de reacție este prezența catalizatorilor. Catalizatorii modifică viteza de reacție, rămînînd după consumarea reacției în aceeași stare și în aceeași cantitate ca și înainte de reacție.

De obicei, prezența catalizatorilor accelerează viteza de reacție. Uneori catalizatorul poate mări viteza de reacție de 1 000 de ori și chiar mai mult.

Catalizatorii folosiți mai mult sînt metalele, aduse într-o stare de diviziune înaintată.

Așa, de exemplu, metalele din grupa platinei, în deosebi platina și paladiul, servesc mult drept catalizatori în reacții eterogene [1], atît de oxidare (oxidare pe suprafața metalului: catalize eterogene), cît și de hidrogenare (reacții de adiție a hidrogenului la dubla sau tripla legătură a diferitelor substanțe).

Metalele din această grupă se pot obține din soluțiile sărurilor lor, prin acțiunea unor agenți reductori, cum sînt hidrazina, hidroxilamina, formaldehida etc.

Se precipită astfel pulberi extrem de fine, de culoare neagră. În această formă, metalele sînt deosebit de reactive, din cauza suprafeței lor mari. *Negrul de platină și negrul de paladiu* astfel preparate se utilizează mult drept catalizatori de hidrogenare. Aceste metale, în special paladiul, au proprietatea de a absorbi hidrogen, cu care formează combinații interstițiale. În acestea hidrogenul este legat sub formă de atomi liberi.

ECHILIBRUL CHIMIC

Sînt multe reacții chimice care decurg în așa fel, încît substanțele puse să reacționeze se transformă în întregime. Spunem că aceste reacții merg pînă la capăt. Așa, de exemplu, dacă încălzim cloratul de potasiu, acesta se transformă complet în clorură de potasiu și oxigen elementar:

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

Transformarea inversă a clorurii de potasiu și oxigenului în clorat de potasiu nu este posibilă.

Reacțiile de acest fel se numesc *reacții ireversibile.*

În alt mod se petrec lucrurile în cazul reacției dintre oxidul salin de fier și hidrogen.

Dacă încălzim oxidul salin de fier la roșu și se trece peste el hidrogen, oxidul este redus la fier metalic, iar hidrogenul se combină cu oxigenul oxidului formînd apă:

$$Fe_3O_4 + 4\ H_2 \rightleftharpoons 3\ Fe + 4\ H_2O$$

[1] S-a constatat că dintre reacțiile care au loc în fază gazoasă, numai relativ puține sînt *reacții omogene,* adică reacții care se produc simultan în toată masa gazului. Un mare număr de reacții, deși au loc între gaze, se petrec pe pereții vasului și sînt, deci, *reacții eterogene.* Aceasta se constată din faptul că aci viteza de reacție variază cu forma vasului, adică ea se schimbă cînd se modifică raportul dintre suprafața și volumul vasului.

Dacă, de exemplu, vasul de sticlă se umple cu cioburi de sticlă, reacția are loc mult mai repede decît în vasul gol. În cazul acestor reacții eterogene, substanța din care sînt făcuți pereții vasului influențează și ea viteza de reacție și, prin aceasta, reacțiile eterogene se situează printre reacțiile catalitice.

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, dacă se tratează, la aceeași temperatură pilitura de fier cu vapori de apă, se poate obține oxid salin de fier și hidrogen elementar.

Observăm că în acest caz reacția inversă este posibilă.

Deci, la aceeași temperatură se pot produce două reacții opuse.

Reacțiile care decurg, atît într-un sens, cît și în celălalt se numesc *reacții reversibile.*

Spunem că reacția de la stînga la dreapta este *directă*, iar cea de la dreapta la stînga este reacția *inversă.*

Dacă o reacție are loc într-un vas închis, ea nu poate merge pînă la capăt. Chiar dacă substanțele luate în lucru sînt în cantități echivalente, ele nu se transformă niciodată în întregime. Reacția merge pînă la o anumită limită și apoi *ea pare* că se oprește.

De exemplu, bioxidul de carbon și hidrogenul reacționează la temperatură înaltă, formînd oxid de carbon și apă. Această reacție este reversibilă:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

Se constată experimental că dacă se amestecă un mol de bioxid de carbon cu un mol de hidrogen și se încălzește amestecul la 1 200°, reacția ajunge la limită cînd se formează 0,6 moli CO și tot atîția moli H_2O.

Aceasta înseamnă că 0,4 moli din fiecare substanță nu intră în reacție.

De aci rezultă că ajungerea la limită a reacției de formare a oxidului de carbon și apei se datorește reacției inverse.

În adevăr, după ce se amestecă bioxid de carbon cu hidrogen, aceste două substanțe reacționează între ele și se formează oxid de carbon și apă. Dar pe măsură ce aceste două substanțe reacționează, concentrațiile lor (masele lor active) scad și, implicit, scade și viteza de reacție. Din reacție rezultă oxid de carbon și apă și atunci apare posibilitatea reacției inverse.

La început, cînd moleculele de oxid de carbon și de apă sînt în număr mic, ciocnirile între ele se produc destul de rar, dar pe măsură ce concentrația acestor molecule crește, ciocnirile devin tot mai dese și în timp ce viteza reacției directe scade, viteza reacției inverse crește.

La un moment dat, vitezele celor două reacții opuse devin egale: cîte molecule de bioxid de carbon și de hidrogen dispar în unitatea de timp, tot atîtea molecule apar din nou în urma reacției inverse.

Din acel moment, concentrațiile celor patru gaze nu se mai modifică, deși cantitățile de bioxid de carbon și hidrogen nu au reacționat în întregime.

Dacă s-ar porni de la oxid de carbon și apă s-ar ajunge la același rezultat final.

Pe baza celor mai sus arătate se poate, deci, defini echilibrul chimic:

Echilibrul chimic este starea unui sistem de substanțe care reacționează și în care concentrațiile lor nu variază.

Echilibrul chimic este atins cînd viteza reacției directe devine egală cu viteza reacției inverse.

Se ajunge astfel la o stare în aparență staționară. Spunem „în aparență", deoarece ambele reacții continuă în sensul că, în unitatea de timp, cîte molecule din substanțele inițiale se transformă în molecule de substanțe finale, tot atîtea molecule din substanțele finale se transformă în molecule de substanțe inițiale.

Scanned with OKEN Scanner

De aceea, spunem că avem un *echilibru dinamic.*

Prin urmare, la starea de echilibru reacţiile opuse nu încetează, ci decurg cu viteze egale.

Majoritatea reacţiilor chimice sînt reacţii reversibile: ele duc la echilibru chimic.

LEGEA ACŢIUNII MASELOR DEDUSĂ CINETIC

Dacă se consideră 1 mol de substanţă *A* şi 1 mol de substanţă *B*, care, reacţionînd între ele, formează 1 mol de substanţă *C* şi 1 mol de substanţă *D*, vom avea:

$$A + B \rightleftarrows C + D$$

Ţinînd seamă de cele arătate mai sus, viteza de transformare a substanţelor A şi B în substanţele C şi D este:

$$v_1 = K_1 [A] [B]$$

iar viteza de transformare inversă, a substanţelor C şi D în substanţele A şi B, va fi:

$$v_2 = K_2 [C] [D]$$

La starea de echilibru, $v_1 = v_2$ şi, dacă înlocuim aceste viteze prin valorile lor, avem:

$$K_1 [A] [B] = K_2 [C] [D]$$

Pentru a separa constantele de viteză, împărţim ambii membri ai ecuaţiei cu termenul: $K_2 [A] [B]$ şi avem:

$$\frac{K_1 [A] [B]}{K_2 [A] [B]} = \frac{K_2 [C] [D]}{K_2 [A] [B]}$$

Reducînd termenii asemenea şi ţinînd seamă că raportul a două constante este el însuşi o constantă, pe care o notăm cu K, atunci avem constanta de echilibru în acest caz:

$$K = \frac{[C] [D]}{[A] [B]}$$

Deci constanta de echilibru K este egală cu raportul dintre constantele de viteză ale celor două reacţii antagoniste.

Această ecuaţie este expresia matematică a legii acţiunii maselor aplicată la reacţiile reversibile şi ea arată că *la starea de echilibru, raportul dintre produsul concentraţiilor substanţelor finale şi produsul concentraţiilor substanţelor iniţiale ale reacţiei chimice este o mărime constantă pentru temperatura dată.*

Dacă la reacţia chimică diferitele substanţe iau parte prin mai multe molecule, adică ele participă cu coeficienţi mai mari decît 1, de exemplu:

$$mA + nB \rightleftarrows pC + rD$$

atunci expresia legii maselor ia următoarea formă:

$$\frac{[C]^p [D]^r}{[A]^m [B]^n} = K$$

Aşadar, dacă la reacţia chimică iau parte mai multe molecule dintr-o substanţă oarecare, atunci concentraţia acelei substanţe trebuie ridicată la

Scanned with OKEN Scanner

o putere egală cu numărul de molecule participante la reacție; cu alte cuvinte, coeficienții devin exponenți.

Relația de mai sus este expresia generală a legii acțiunii maselor.

În cazul reacției dintre oxidul salin de fier și hidrogen, indicată mai sus, adică:

$$Fe_3O_4 + 4\ H_2 \rightleftarrows 3\ Fe + 4\ H_2O$$

expresia legii acțiunii maselor este următoarea:

$$\frac{[Fe]^3\ [H_2O]^4}{[Fe_3O_4]\ [H_2]^4} = K$$

Faptul că raportul dintre concentrațiile substanțelor reactante este constant la starea de echilibru, permite să se calculeze valoarea constantei de echilibru, precum și concentrațiile care iau parte la o reacție reversibilă.

De exemplu, considerăm reacția:

$$A + B \rightleftarrows 2\ C$$

în care 1 mol substanță A reacționează cu 1 mol substanță B spre a forma 2 moli substanță C.

La stabilirea echilibrului, concentrațiile celor 3 substanțe au fost de exemplu:

$$[A] = [B] = 3 \text{ moli/l}$$
$$[C] = 4 \text{ moli/l}$$

Expresia constantei de echilibru în acest caz este:

$$K = \frac{[C]^2}{[A]\ [B]}$$

Pentru a afla valoarea acestei constante, înlocuim concentrațiile prin valorile lor și avem:

$$K = \frac{4^2}{3 \times 3} = \frac{16}{9} = 1{,}78$$

Pentru a afla concentrațiile inițiale ale substanțelor *A* și *B* raționăm astfel:

Potrivit ecuației: $A + B \rightleftarrows 2\ C$, un mol de substanță *A* reacționează cu un mol de substanță *B* pentru a forma 2 moli de substanță *C*. Deci, pentru cei 4 moli de substanță *C* formați și existenți la starea de echilibru s-au consumat cîte 2 moli de substanță *A* și de substanță *B*. Și cum la starea de echilibru concentrațiile acestor două substanțe au fost de cîte 3 moli fiecare, prin urmare concentrațiile inițiale ale substanțelor *A* și *B* au fost de cîte 5 moli la litru.

Ecuația care exprimă legea maselor arată că este posibil să conducem o reacție reversibilă într-un sens sau în celălalt.

Pentru exemplificare, considerăm reacția care are loc între clorura de sodiu și acidul sulfuric diluat, la temperatura obișnuită:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HCl$$

La punctul de echilibru aplicăm legea maselor și avem:

$$\frac{[NaHSO_4][HCl]}{[NaCl]\ [H_2SO_4]} = K$$

Scanned with OKEN Scanner

Evident că dacă reacția ar avea loc la cald, acidul clorhidric format nu ar rămîne dizolvat în mediul de reacție ci s-ar degaja, căci solubilitatea acestui acid scade mult cu ridicarea temperaturii.

Dacă se mărește concentrația uneia din substanțele inițiale, urmarea va fi o creștere a concentrației substanțelor finale, căci numai în felul acesta constanta de echilibru rămîne neschimbată, conform legii maselor.

În acest mod se realizează o deplasare a echilibrului spre dreapta.

Invers, dacă se mărește concentrația produșilor de reacție se poate produce reacția contrară.

În felul acesta se realizează o deplasare a echilibrului spre stînga.

Prin urmare, dacă se introduce în amestec o nouă cantitate de clorură de sodiu sau de acid sulfuric diluat, se vor forma noi cantități de sulfat acid de sodiu și de acid clorhidric.

La același rezultat se poate ajunge dacă se micșorează concentrația unuia din produșii finali.

Astfel, prin încălzirea amestecului, acidul clorhidric gazos va părăsi sistemul, echilibrul se va strica și, ca urmare, noi cantități de clorură de sodiu și de acid sulfuric vor reacționa spre a forma noi cantități de sulfat acid de sodiu și de acid clorhidric, pentru a se reveni la starea de echilibru. Deci și în felul acesta se poate realiza deplasarea echilibrului spre dreapta.

Din cele expuse se pot trage cîteva concluzii importante și anume:

1. Dacă într-un sistem care se găsește în stare de echilibru chimic vom modifica concentrația unei substanțe, atunci în acest sistem vor avea loc reacții care vor duce la restabilirea echilibrului.

2. Pentru a transforma cît mai complet o substanță care intră într-o reacție reversibilă, ea trebuie tratată cu un exces din substanța cu care reacționează.

3. Dacă unul dintre produșii de reacție este îndepărtat din procesul de transformare chimică pe măsura în care el se formează, echilibrul se va deplasa mereu în sensul formării acelui produs și, în acest mod, reacția reversibilă poate fi condusă practic pînă la capăt.

În rezumat:

Definim starea de echilibru ca acea stare termodinamică a unui sistem care nu variază în timp, atîta vreme cît condițiile externe sînt invariabile.

Întrucît condițiile externe nu se pot menține constante un timp nelimitat, orice echilibru se deplasează sau se strică mai curînd sau mai tîrziu.

Echilibrul se stabilește în urma unui proces concomitent în două sensuri opuse cu aceeași viteză.

Tocmai egalitatea vitezelor procesului direct și invers face ca sistemul să se mențină invariabil în timp (cînd condițiile externe rămîn invariabile).

Așa este cazul cu echilibrul dintre un lichid și vaporii săi, în spațiu închis; numărul moleculelor care se transformă în vapori este egal cu numărul moleculelor care se condensează, în unitatea de timp.

Echilibrul dintre o soluție saturată și faza solidă a substanței dizolvate care se află în contact cu soluția saturată, se datorește de asemenea egalității vitezelor procesului direct și procesului invers, adică vitezelor procesului de dizolvare a substanței și procesului de depunere a ei din soluție.

Echilibrul are deci din punct de vedere fizic un aspect dinamic. Același aspect dinamic îl au și echilibrele în reacțiile chimice.

Scanned with OKEN Scanner

„Echilibrul este inseparabil de mișcare; în echilibru există mișcare și în mișcare echilibru (repaus relativ)". Un repaus absolut, un echilibru necondiționat nu există. Mișcarea individuală tinde spre echilibru, mișcarea generală distruge din nou echilibrul individual.

„Orice echilibru este numai relativ și temporar" (Friederich Engels, Dialectica naturii).

APLICAȚIE LA DISOCIEREA TERMICA A APEI

La temperatură înaltă (de exemplu la 1 300°), apa (în stare de vapori) se disociază parțial în hidrogen și oxigen.

Echilibrul disocierii termice a apei este:

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$$

Această disociere, practic neglijabilă la rece, crește cu temperatura.

Dacă se ridică puțin temperatura sistemului, o anumită cantitate (masă) de apă se disociază; în cele din urmă fenomenul se petrece ca și cum un anumit număr de molecule de apă s-ar întîlni și s-ar ciocni două cîte două, pentru a se disocia.

Invers, dacă se coboară puțin temperatura sistemului, o anumită cantitate de apă se reconstituie; adică se produc ciocniri reciproce între o moleculă de oxigen și două molecule de hidrogen pentru a forma două molecule de apă.

Această dublă tendință se manifestă cînd temperatura este constantă; sistemul rămîne neschimbat, deoarece ciocnirile de un fel și de celălalt sînt deopotrivă de numeroase, încît efectele lor se anulează.

Expresia vitezei de reacție. Considerăm echilibrul de mai sus:

$$2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H_2 + O_2$$

Notăm cu c, c', c'' concentrațiile moleculare ale apei, hidrogenului și oxigenului, cu v_1 viteza reacției directe (de la stînga la dreapta) și cu v_2 viteza reacției inverse (de la dreapta la stînga).

Pentru ca apa să se disocieze, este necesar ca două molecule de apă să se ciocnească; dintre aceste ciocniri, unele vor fi eficace, adică vor fi urmate de o reacție.

Notăm cu n numărul de molecule de apă dintr-un mililitru și considerăm separat o singură moleculă.

Pentru această moleculă vor exista cu atît mai multe probabilități de a reacționa cu o altă moleculă, cu cît numărul n va fi mai mare, iar probabilitățile pentru acele n molecule de a reacționa cu altele vor fi evident proporționale cu n^2; viteza de reacție va fi proporțională cu n^2 sau, ceea ce este același lucru, cu c^2:

$$v_1 = K_1\ c^2$$

în care K_1 este coeficientul de viteză al reacției directe (de la stînga la dreapta) și el este proporțional cu numărul de ciocniri eficace.

Printr-un raționament analog deducem că viteza reacției inverse (de la dreapta la stînga) va fi:

$$v_2 = K_2 c'^2 c''$$

Scanned with OKEN Scanner

în care K_2 este coeficientul de viteză al acestei reacții.

Viteza reacției complete:

$$2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$$

va fi egală cu valoarea absolută a diferenței dintre vitezele parțiale, și anume:

$$v_1 - v_2 = K_1 c^2 - K_2 c'^2 c''$$

Ecuația de echilibru. S-a arătat că un sistem este în echilibru cînd compoziția sa chimică nu variază în timp, cu alte cuvinte cînd cantitatea (masa) corpilor puri componenți se menține constantă.

Sistemul de mai sus va fi în echilibru cînd vom avea:

$$v_1 - v_2 = 0$$

adică în momentul cînd vitezele celor două reacții antagoniste vor fi egale.

Atunci, din relația de egalitate indicată în paragraful precedent, rezultă:

$$K_1 c^2 - K_2 c'^2 c'' = 0$$

adică:

$$\frac{c^2}{c'^2 c''} = \frac{K_2}{K_1} = K$$

de unde se vede că constanta de echilibru reprezintă raportul dintre coeficienții de viteză ai celor două reacții opuse.

Ecuația de mai sus poate avea o aplicare imediată. De exemplu, se cere să se calculeze concentrațiile moleculare c' și c'' cînd c s-a dublat.

Aceste concentrații c' și c'' devin c_1' și c_1'' și avem relația:

$$K = \frac{4c^2}{c_1'^2 c_1''}$$

care arată că:

$$c_1'^2 c_1'' = 4c'^2 c''$$

Dealtminteri, variația concentrației hidrogenului este egală cu dublul variației de concentrație a oxigenului:

$$c_1' - c' = 2(c_1' - c'')$$

Ca urmare, întrucît produsul $c'^2 c''$ crește și cum fiecare termen al acestui produs a variat în același sens, trebuie ca fiecare termen să fi crescut (aceasta ne arată că făcînd să crească concentrația apei, se favorizează descompunerea ei).

Presupunem, spre exemplu, că am încălzit apă „pură" la 1300°. Între c' și c'' avem relația:

$$c'' = \frac{c'}{2}$$

dacă ținem seamă de ecuația care traduce reacția, și legea acțiunii maselor, ne dă:

$$\frac{c^2}{c'^3} = \frac{K}{2}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă dublăm concentrația apei, concentrația hidrogenului liber devine de $\sqrt[3]{4}$ ori mai mare, adică de 1,59 ori mai mare. La fel și pentru concentrația oxigenului.

Calculul constantei de echilibru. S-a dovedit experimental că la o temperatură de 1230°, titrul apei disociate este $\tau_1 = 2{,}2 \cdot 10^{-4}$ sub presiunea atmosferică. Plecînd de la această valoare, se poate calcula constanta K a legii acțiunii maselor.

Notăm cu τ, τ' și τ'' titrurile apei, hidrogenului și oxigenului (experimental se constată că se formează de 8 ori mai mult oxigen decît hidrogen: 4 grame hidrogen pentru 32 grame oxigen).

$$\tau = 1 - \tau_1$$
$$\tau' + \tau'' = \tau_1$$
$$8\,\tau' = \tau''$$

De altă parte, între c și τ există relația:

$$c = \frac{\tau M_1}{m} = \frac{\tau}{V}$$

în care m este masa moleculară corespunzătoare, iar M_1 și V reprezintă (la temperatura T) masa specifică și volumul molecular. Avem de asemenea:

$$c' = \frac{\tau'}{V} \quad \text{și} \quad c'' = \frac{\tau''}{V}$$

deoarece volumul molecular V este același pentru toate gazele și (la temperatura T) el este egal cu:

$$V = \frac{V_0 T}{273} = \frac{22\,414}{273} T$$

Nu rămîne decît să se înlocuiască în expresia legii acțiunii maselor (paragraful precedent) concentrațiile c, c', c'' prin valorile lor în funcție de τ_1 pentru a obține relația:

$$K = \frac{22\,414}{273} T \frac{9^3}{8} \frac{(1-\tau_1)^2}{\tau_1^3}$$

Înlocuind T prin 273 + 1230 și τ_1 prin valoarea sa indicată mai sus, găsim:

$$K = 1{,}1 \cdot 10^{-18}$$

CLASIFICAREA CINETICĂ A REACȚIILOR CHIMICE

La examinarea sub aspectul problemelor de cinetică, reacțiile chimice se clasifică după criteriul *molecularității reacției* sau după criteriul *ordinului de reacție.*

Molecularitatea reacției se definește prin numărul de molecule a căror interacțiune simultană produce reacția de transformare chimică. După acest criteriu, reacțiile se împart în *monomoleculare*, *bimoleculare* și *trimoleculare.*

S-ar putea vorbi și de o molecularitate mai înaltă, dar reacții cu o molecularitate de acest fel practic nu se întîlnesc. În cazurile în care ecuația reacției arată că la reacția respectivă participă un număr mai mare de molecule,

Scanned with OKEN Scanner

procesul este o succesiune de mai multe reacţii bimoleculare sau trimoleculare (mai rar), adică reacţia se produce prin ciocnirea a două sau mai rar, a trei molecule.

Reacţii monomoleculare Se transformă o singură moleculă.

Exemple tipice sînt: invertirea zaharozei şi saponificarea acetatului de metil sau etil. Ambele reacţii se pot urmări uşor în soluţii apoase diluate, în prezenţa acizilor. Reacţiile chimice sînt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$$

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

Cantitatea de apă care intră în joc este atît de mică, încît se poate admite că ea (concentraţia apei) rămîne constantă în tot cursul reacţiei.

Concentraţia substanţei care se transformă, în unitatea de timp, este *viteza de reacţie*.

Acţiunea maselor este exprimată de Guldberg şi Waage, admiţînd că această viteză de reacţie, în fiecare moment, este direct proporţională cu concentraţia substanţei care se transformă, deoarece, în mod evident, se va transforma un număr cu atît mai mare de molecule sau de moli, cu cît se află în prezenţă mai multe molecule sau moli.

Dacă a = concentraţia iniţială a substanţei (în moli/l) iar x = cantitatea de substanţă (în moli/l) care s-a transformat pînă în momentul t (exprimat în minute sau secunde), atunci concentraţia în substanţă iniţială în momentul t, va fi $a - x$.

Legea fundamentală a maselor se exprimă scriind:

$$\text{Viteza de reacţie } = \frac{dx}{dt} = K_1 (a - x)$$

În care K_1 este constanta de viteză a reacţiei monomoleculare.

Această expresie reprezintă ecuaţia diferenţială a fenomenului şi integrarea ei duce la relaţia care dă valoarea numerică a constantei de viteză K_1:

$$K_1 = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - x} = \frac{2{,}303}{t} log \frac{a}{a - x}$$

(ţinînd seamă de faptul că $\ln n = 2{,}303 \log n$).

Reacţii monomoleculare sînt şi unele reacţii de descompunere a moleculelor şi de transpoziţii intramoleculare.

De exemplu, reacţia în faza gazoasă:

$$J_2 = 2J$$

Aceeaşi ecuaţie a cineticii urmează şi produsele de *dezagregare radioactivă* a nucleelor atomice.

Reacţii bimoleculare. Printre acestea se numără reacţiile în care interacţiunea se produce în momentul ciocnirii a două molecule diferite sau de acelaşi fel:

$$H_2 + J_2 \longrightarrow 2\ HJ \quad \text{sau} \quad 2\ HJ \longrightarrow H_2 + J_2$$

Sau reacţia de saponificare a acetatului de metil sau etil, în soluţie apoasă, cu ajutorul hidroxidului de sodiu:

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă a = cantitatea inițială de acetat și b = cantitatea de hidroxid și dacă aceste cantități inițiale nu sînt echivalente, aplicarea legii maselor conduce la ecuația diferențială:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a - x) (b - x)$$

în care K_2 este constanta de viteză a reacției bimoleculare și reprezintă viteza de reacție pentru $a - x = b - x = 1$.

Pentru integrare, trecem ecuația de mai sus în:

$$\frac{1}{a - b}\left(\frac{dx}{b - x} - \frac{dx}{a - x}\right) = K_2\, dt$$

și observînd că pentru $t = 0$ avem $x = 0$, obținem:

$$K_2 = \frac{1}{(a - b)} \log \frac{(a - x)\, b}{(b - x)\, a}$$

Dacă însă concentrațiile inițiale sînt egale ($a = b$), atunci avem de integrat:

$$\frac{dx}{dt} = K_2 (a - x)^2$$

și obținem:

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a - x)\, a}$$

care dă valoarea numerică a constantei de viteză K_2.

Ca exemplu de reacție bimoleculară poate servi și reacția de esterificare:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Reacții trimoleculare. A fost cercetat cazul:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 \longrightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$$

Pentru cazul concentrațiilor inițiale egale, avem:

$$\frac{dx}{dt} = K_3 (a - x)^3$$

care prin integrare duce la:

$$K_3 = \frac{1}{t} \frac{x\,(2a - x)}{2a^2\,(a - x)^2}$$

pentru cazul cînd $x = 0$ la $t = 0$.

Menționăm că *ordinul de reacție* se determină după un criteriu mai formal decît *molecularitatea*, și anume: după aplicabilitatea diferitelor forme ale ecuației cineticii reacției. Ordinul de reacție este egal cu suma exponenților concentrațiilor în expresia legii acțiunii maselor.

Cu alte cuvinte, ordinul unei reacții este egal cu molecularitatea unei astfel de reacții, ale cărei ecuații cinetice redau cinetica reacției respective. După acest criteriu, reacțiile se împart în reacții de ordinul I, de ordinul al II-lea și de ordinul al III-lea (nu se întîlnesc reacții de ordine mai mari).

Scanned with OKEN Scanner

Printre reacțiile de ordinul I se numără reacțiile în care dependența dintre viteză și concentrație este redată de ecuațiile cineticii reacțiilor monomoleculare, printre cele de ordinul al II-lea, reacțiile în care această dependență este redată de ecuațiile cineticii reacțiilor bimoleculare etc. Înainte se considera că această împărțire coincide cu cea descrisă mai sus și se admitea că toate reacțiile monomoleculare sînt reacții de ordinul I, și invers, iar toate reacțiile bimoleculare sînt reacții de ordinul al II-lea și invers. Se constată însă abateri de la această coincidență.

În unele cazuri, una din componentele reacției este prezentă într-un exces atît de mare, încît consumarea ei în reacție nu se resfrînge, practic, asupra concentrației. Astfel, la saponificarea unui ester (adică la hidroliza lui) în soluție apoasă diluată, după o ecuație de tipul:

$$CH_3COOCH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + CH_3OH$$

variația concentrației apei este neglijabilă, iar viteza de reacție depinde numai de variația concentrației esterului.

Ca urmare, cinetica acestei reacții este descrisă de ecuațiile cineticii reacțiilor monomoleculare și, prin urmare, reacția este de ordinul I.

PRINCIPIUL LUI LE CHÂTELIER (PRINCIPIUL DEPLASĂRII ECHILIBRELOR)

Echilibrele chimice sînt determinate în principiu de trei condiții: concentrația, temperatura și presiunea. Dacă se modifică cel puțin una din aceste mărimi echilibrul se strică, deplasîndu-se într-un sens sau celălalt.

Legea generală care determină influența diferiților factori asupra unui sistem în echilibru este cunoscută sub numele de *principiul lui Le Châtelier*.

Aplicat la echilibrul chimic, acest principiu poate fi formulat astfel:

Dacă se modifică una din condițiile unui sistem ce se găsește în stare de echilibru chimic (de exemplu temperatura, presiunea sau concentrația), echilibrul se deplasează în sensul acelei reacții care se opune modificării produse.

Deplasarea echilibrului prin variația concentrațiilor substanțelor reactante a făcut obiectul unui paragraf anterior, așa că în cele ce urmează se va examina principiul enunțat mai sus în aplicarea lui cu privire la temperatură și presiune.

Considerăm ecuația după care are loc combinarea hidrogenului cu oxigenul:

$$2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 137 \text{ Kcal}$$

Această ecuație arată că la combinarea celor două elemente se degajează căldură și că la descompunerea apei în elementele ei se absoarbe căldură. Cu cît se introduce mai multă căldură din afară, cu atît este mai favorizată descompunerea apei, adică o reacție endotermă. Dimpotrivă, îndepărtarea căldurii din sistem prin răcirea lui va stînjeni descompunerea apei, și, prin aceasta, va favoriza combinarea hidrogenului cu oxigenul, adică o reacție exotermă.

Dacă sistemul considerat este în echilibru la o anumită temperatură și începem să-l încălzim, echilibrul se modifică în sensul formării hidrogenului și oxigenului. În conformitate cu legea acțiunii maselor, se accelerează în același timp și reacția inversă, a combinării lor, care are loc cu degajare de

Scanned with OKEN Scanner

căldură, adică sistemul începe el însuși să degajeze o cantitate de căldură mereu crescîndă în unitatea de timp. Rezultă că echilibrul se va restabili atunci cînd concentrațiile hidrogenului și oxigenului vor crește în astfel de proporții, încît cantitatea de căldură degajată prin reacția lor să devină egală cu căldura comunicată în același interval de timp dinafară.

Așadar, cînd este vorba despre procese chimice reversibile, *creșterea temperaturii provoacă deplasarea echilibrului spre reacția endotermă, iar scăderea temperaturii deplasează echilibrul în sens contrar (spre reacția exotermă).*

Pentru sistemul în stare gazoasă: $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, avem în membrul stîng al ecuației 3 molecule, iar în membrul din dreapta 2 molecule. Prin aplicarea legii lui Avogadro, constatăm că dacă toți vaporii s-ar găsi în stare de disociere în hidrogen și oxigen, sistemul ar trebui să ocupe trei volume și dacă, invers, disocierea în hidrogen și oxigen nu s-ar produce, sistemul ar trebui să ocupe două volume. În realitate, numărul volumelor de ocupat de către sistem trebuie să fie într-o anumită măsură tranzitoriu, depinzînd de situația echilibrului și anume: deplasarea în direcția formării vaporilor de apă duce la micșorarea volumului, iar deplasarea în direcția descompunerii lor duce la mărirea volumului.

În conformitate cu principiul lui Le Châtelier, la schimbarea presiunii exterioare exercitate asupra sistemului gazos trebuie să se petreacă o schimbare corespunzătoare a volumului lui. La creșterea presiunii, volumul se va micșora; la micșorarea presiunii, el se va mări.

Să presupunem că mărim presiunea asupra sistemului. Echilibrul se deplasează în direcția formării vaporilor, deci concentrația lor relativă crește. Dar potrivit legii acțiunii maselor, se accelerează în mod corespunzător și descompunerea vaporilor de apă în elemente și, ca urmare, sistemul însuși provoacă mărirea presiunii. În aceste condiții, starea nouă de echilibru se va stabili la o astfel de concentrație relativă a vaporilor de apă, încît presiunea creată de sistemul însuși va deveni egală cu presiunea exercitată asupra lui dinafară.

Astfel, la mărirea presiunii exterioare ce acționează asupra sistemului $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$, echilibrul se va deplasa în direcția formării apei, iar la micșorarea presiunii, el se va deplasa în direcția unei mai mari disocieri a apei.

La fel ca în cazul disocierii apei, presiunea exterioară va influența și starea echilibrului tuturor celorlalte reacții reversibile dintre gaze, care au loc cu schimbare de volum.

Această schimbare este condiționată de numărul diferit de molecule, aflat atît în primul membru, cît și în al doilea membru al ecuației care traduce reacția chimică

De aci rezultă formularea principiului lui Le Châtelier cu privire la influența presiunii asupra echilibrului reacțiilor reversibile ale gazelor: la mărirea presiunii, echilibrul se deplasează în direcția formării unui număr mai mare de molecule. Rezultă că atunci cînd numărul total al moleculelor (atît cele din membrul întîi, cît și cele din membrul al doilea al ecuației reacției) este egal, schimbarea presiunii nu va influența echilibrul reacției.

Referindu-ne la condițiile determinante ale echilibrului (presiune, temperatură, concentrație), vom aminti în încheierea acestui capitol următoarele:

La mărirea presiunii se formează combinația cu volum mai mic, la mărirea temperaturii se formează combinația endotermă, la mărirea concentrației

Scanned with OKEN Scanner

(sau a presiunii parțiale) a uneia dintre componente se consumă în reacție mai mult din această componentă.

Aceste modificări ale condițiilor determinante ale echilibrului pot fi considerate ca niște constrîngeri exercitate asupra sistemului; sistemul se opune acestor constrîngeri, deplasîndu-și echilibrul în așa fel încît să micșoreze constrîngerea.

Principiul acesta al acțiunii și reacțiunii are o aplicație generală, atît în domeniul chimiei, cît și al fizicii. Dăm un exemplu din domeniul fizicii:

Substanțele la a căror dizolvare în apă se consumă căldură sînt mai solubile la cald decît la rece (așa este, de exemplu, azotatul de amoniu); substanțele care se dizolvă cu degajare de căldură sînt mai solubile la rece decît la cald (așa este de pildă carbonatul de litiu). Prin ridicarea temperaturii este deci favorizat acel proces în care se consumă căldură.

Substanțele cu căldură de dizolvare (negativă) mică, cum este, de exemplu, clorura de sodiu, au aproape aceeași solubilitate la rece și la cald.

Scanned with OKEN Scanner

SOLUȚII

După cum se știe, substanțele se împart în două mari grupe: amestecuri și corpuri pure.

În cazul primei grupe, între substanțele puse în comun nu are loc un proces chimic; ele se întrepătrund într-o anumită măsură, însă moleculele lor rămîn cu proprietățile inițiale.

Orice sistem în care o substanță este divizată și repartizată sub formă de particule mai mari sau mai mici într-o altă substanță se numește sistem dispers.

Sistemele disperse se pot clasifica în funcție de starea de agregare a componentelor și de mărimea particulelor dispersate.

După starea de agregare a componentelor, se disting nouă tipuri de sisteme disperse, cele mai importante fiind sistemele în care faza dispersantă — mediul — este lichidă.

În funcție de mărimea particulelor, se deosebesc trei tipuri de dispersii:

a) **Suspensiile,** în care particulele dispersate au dimensiuni relativ mari (mai mari de 100 mμ). Suspensiile sînt sisteme nestabile, cu atît mai puțin stabile cu cît dimensiunile particulelor dispersate sînt mai mari și cu cît greutatea specifică a componentelor este mai diferită.

De fapt, suspensiile (solid în lichid), împreună cu emulsiile (amestecuri eterogene de două lichide nemiscibile) alcătuiesc amestecuri mecanice.

b) **Soluțiile coloide,** în care particulele dispersate au dimensiuni cuprinse între 1 și 100 mμ. Particulele mai fine ale soluțiilor coloide pot fi văzute cu ajutorul ultramicroscopului (vezi mai departe „dispersii coloide").

c) **Amestecurile moleculare** sau soluțiile propriu-zise (soluții reale). Asemenea dispersii sînt formate din particule cu o mărime de ordinul moleculelor (sub 1 mμ). Ele sînt foarte stabile; componentele nu se separă în timp. Soluțiile moleculare se mai numesc și soluții reale, în comparație cu cele coloide, care se mai numesc și pseudosoluții.

În cele ce urmează va fi vorba despre soluțiile moleculare.

După cum s-a arătat, în cazul soluțiilor adevărate, dispersia este foarte înaintată, încît sistemul poate fi considerat omogen.

Deci, o soluție se poate defini ca un sistem format dintr-o singură fază, compusă din două sau mai multe specii de molecule[1]. Moleculele componen-

[1] O fază este o parte omogenă dintr-un sistem eterogen.

Scanned with OKEN Scanner

telor sînt repartizate uniform în tot volumul fazei respective, asemănător substanţelor pure.

Orice soluţie este formată din cel puţin două componente, una găsindu-se în cantitate mai mare, numită şi dizolvant (solvent), iar alta (sau altele) în cantitate mai mică, numindu-se dizolvaţi (solvaţi).

Dacă substanţele care formează lichidul omogen se găsesc cam în aceleaşi proporţii, avem un amestec. Se spune că sînt amestecuri lichide acele sisteme obţinute din substanţe lichide care se pot amesteca în orice proporţie. De fapt şi în acest caz se foloseşte termenul de soluţie, atunci cînd un lichid se găseşte în mare exces faţă de celălalt. De exemplu, dacă se dizolvă o cantitate mică de alcool într-o cantitate mare de apă, acest amestec poate fi considerat ca o soluţie de alcool în apă (apa se poate numi dizolvant, iar alcoolul substanţă dizolvată).

Proprietăţile soluţiilor variază în funcţie de raportul cantitativ între componente.

Se disting astfel două cazuri (pentru soluţiile lichide):

1. Se amestecă două componente cu caractere chimice foarte apropiate (de exemplu benzen + toluen). În acest caz, proprietăţile lor sînt aditive, la amestecare neproducîndu-se o variaţie de volum şi nici efecte termice (degajare sau absorbţie de căldură).

Aceste soluţii se numesc ideale şi ele sînt rare.

2. De cele mai multe ori, la amestecarea a două sau mai multe substanţe se produc abateri de la aditivitate. Asemenea amestecuri se numesc reale, indicînd deci abateri de la comportarea ideală corespunzătoare.

Abaterile de la aditivitatea volumelor în general sînt mai mici, pe cînd abaterile entalpiilor se manifestă mai pronunţat, prin efecte termice evidente. Aceste efecte termice sînt cunoscute sub numele de *căldura de amestecare* sau *căldura de dizolvare* (termenul folosit curent), adică efectul termic observat la dizolvarea substanţelor şi *căldura de diluare*, adică efectul termic observat la diluarea unei soluţii. Uneori se pot constata şi altfel de efecte; de exemplu efecte de triboluminiscenţă la dizolvarea anhidridei arsenioase în acid clorhidric.

Abaterile constatate pot fi puse în legătură cu structura chimică a substanţelor, respectiv abaterile sînt cu atît mai rare, cu cît substanţele componente ale unei soluţii sînt mai diferite.

S-ar putea distinge şi aici două cazuri:

a) Componentele manifestă forţe de atracţie între moleculele de acelaşi fel mai mici decît între moleculele diferite (moleculele dizolvat-dizolvant). În acest caz se produce o scădere a volumului soluţiei şi o creştere a temperaturii. De exemplu: amestecarea alcoolului cu apa. În acest exemplu, structura cu punţi de hidrogen, caracteristică celor două lichide amestecate în stare pură, se desface în cea mai mare parte şi în locul complecşilor apă-apă, alcool-alcool, apar complecşi corespunzători formaţi din apă-alcool. Este de menţionat că prin ridicarea temperaturii amestecul acesta se va apropia de tipul amestecurilor simple (fără interacţiune reciprocă), împiedicîndu-se formarea complecşilor apă-alcool.

b) Componentele manifestă forţe de atracţie mai mari între moleculele de acelaşi fel şi forţe de atracţie mai mici între moleculele diferite. În acest caz are loc o creştere de volum şi o scădere a temperaturii. Exemplu: eterul + sulfura de carbon.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările efectuate asupra soluțiilor au permis să se stabilească existența, în multe cazuri, a unor combinații cu o stabilitate mai mică sau mai mare, constituite din moleculele (sau ionii) dizolvaților și moleculele dizolvantului. Aceste combinații sînt cunoscute sub numele de corpuri solvatate, iar fenomenul se numește solvatare.

Deci, fenomenul de solvatare intervine între dizolvant și corpurile dizolvate sau ionii dizolvatului. O sare în apă formează hidrați; de exemplu: $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$, în amoniac formează amoniacați $[Ca(NH_3)_8]Cl_2$, în eter formează eterați etc.

Este însă de observat că substanțele cristaline care se separă din aceste soluții nu sînt totdeauna veritabile combinații între dizolvant și dizolvați. După toate probabilitățile, unele molecule de dizolvant se găsesc în stare de inerție în rețeaua cristalină și numai o fracțiune din moleculele dizolvantului este legată de corpurile dizolvate prin legături de coordinație.

De fapt, D.I. Mendeleev (1887), făuritorul teoriei chimice a soluțiilor, a caracterizat soluțiile ca formațiuni intermediare între amestecurile mecanice și combinațiile chimice propriu-zise.

„Soluțiile sînt sisteme lichide de dispersare formate din particule de solvent și substanță dizolvată, precum și din asociații nestabile, dar exoterme, formate în număr mai mare sau mai mic, în funcție de natura substanțelor inițiale" (D.I.Mendeleev: „Teoria chimică a soluțiilor").

Cei mai importanți solvatați sînt sărurile hidratate (dizolvantul este apa). Formarea hidraților prin participarea moleculei de apă la formarea unei legături coordinative se poate realiza prin două mecanisme, ținîndu-se seama de proprietățile componenților apei (oxigenul și hidrogenul):

a) Oxigenul servește ca donor, de al cărui dublet electronic se leagă un ion cu octetul (sau învelișul electronic periferic) necompletat.

De exemplu:

$$B^+ + H - \underline{\overline{O}} - H \longrightarrow \left[B \leftarrow \overline{O}\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \right]^+$$

b) Hidrogenul se poate lega de 2 electroni solitari ai unui ion sau moleculă:

$$A^- + H - \underline{\overline{O}} - H \longrightarrow \left[A \longrightarrow H - \underline{\overline{O}} - H \right]^-$$

Din cele două exemple rezultă că hidratarea cationilor se face după primul exemplu, iar a anionilor după cel de-al doilea exemplu.

Numărul de molecule de dizolvant (în mod obișnuit apa) atașate unui ion pare să fie mai mare în soluție decît în stare cristalină. Tendința unui ion de a forma legături covalente cu apa va fi cu atît mai mare, cu cît sarcina sa — sau electrovalența — va fi mai puternică și volumul cationului mai mic, sau al anionului mai mare (Fajans).

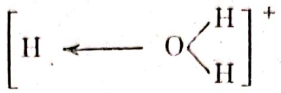
De exemplu, cationii metalelor grupei I a sistemului periodic, cu excepția Li^+, Na^+, Cu^{2+}, formează aproape totdeauna săruri anhidre.

Este de menționat că elementele din primele două perioade scurte, care au un volum mic, formează săruri puternic hidratate.

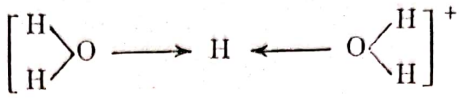
Tot aici trebuie amintită hidratarea ionilor H^+ și NH_4^+.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se știe, ionul H^+ nu are nici un electron; de aceea el manifestă tendința de a se lega printr-un dublet electronic de la una sau mai multe molecule de apă, formînd ionul hidratat (ionul hidroniu):

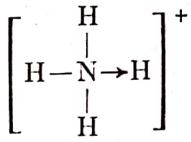


sau:



Volumul ionului H^+ fiind foarte mic, hidratarea sa este foarte puternică. De altfel, ionii H^+ există în soluții apoase aproape în totalitate sub formă hidratată. Datorită acestei proprietăți se poate explica atît existența hidraților, cît și a acizilor diferitelor elemente (mai ales a unor acizi complecși).

În schimb, ionul NH_4^+ nu manifestă tendința de hidratare, deoarece azotul este saturat coordinativ, cele patru covalențe ale lui fiind satisfăcute cu cei patru atomi de hidrogen

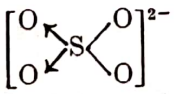


Cînd apar săruri de amoniu hidratate (de exemplu: $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$), se poate admite că mai curînd este hidratat anionul decît cationul.

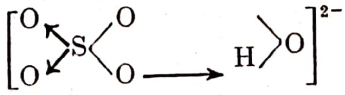
În sfîrșit, menționăm că ionii pozitivi își satisfac tendința de hidratare de obicei prin legarea coordinativă a 4 sau 6 molecule de apă (cele mai frecvente cazuri).

Hidratarea anionilor este mult mai slabă decît a cationilor și se produce prin apariția celei de-a doua covalențe a hidrogenului.

Totuși, unii anioni prezintă o hidratare mai pronunțată. De exemplu ionul SO_4^{2-}:



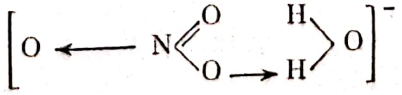
formează cu o moleculă de apă hidratul, care poate fi astfel formulat:



Sulfații metalelor monovalente ($Li_2SO_4 \cdot H_2O$), ai unor metale bivalente ($Me^{II}SO_4 \cdot 7H_2O$, în care Me^{II} = Fe, Zn etc.), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ și ai unor metale trivalente $Me^{III}_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (în care $Me^{III} = Al^{3+}$, Fe^{3+}, Ce^{3+}, In^{3+}) conțin un număr impar de molecule de apă. Aceasta se poate explica ușor dacă se ține seama de cele arătate mai sus, că anionul sulfat poate fi monohidratat.

De exemplu: $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$

La fel, ionul NO_3^- formează hidratul: $NO_3^- \cdot H_2O$ instabil:

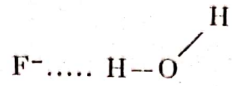


Ionul F^- formează de asemenea hidrați, explicîndu-se astfel de ce se cunosc fluoruri hidratate, deși cationul nu este hidratat.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplu: $KF \cdot 2H_2O$

Explicația care se dă în acest caz ține seama de ușurința mare cu care ionul F^- formează legături de hidrogen:



În sfîrșit, menționăm ionul HO^-, care formează cu diferiți cationi baze hidratate, deși cationul nu este hidratat.

De exemplu:

$$KOH \cdot 2H_2O$$

Se admite chiar că KOH formează un mono-, di- și tetrahidrat, la temperatura camerei fiind stabil dihidratul.

O apreciere cantitativă a hidratării diferiților ioni se poate face în funcție de cantitatea de căldură de hidratare.

Tabelul I

Căldurile de hidratare a cîtorva ioni

ionul	căldura de hidratare (calorii)	ionul	căldura de hidratare (calorii)
H^+	247	Rb^+	78,5
Li^+	110	Mg^{2+}	459
Na^+	94	Ca^{2+}	349
K^+	82	Zn^{2+}	525
Tl^+	70	Cd^{2+}	495
F^-	123		
HO^-	92		
Cl^-	84		
Br^-	73		
J^-	64		
S^{2-}	54		

La hidratarea sărurilor trebuie să se țină însă seama și de influența reciprocă a cationului și anionului; cei doi ioni de semn contrar se află parcă în concurență, în tendința lor de a se hidrata. Dar această concurență depinde, firește, de mai mulți factori, printre care cel mai important este sarcina electrică a ionilor; de asemenea un rol important îl au razele ionice (o diferență mare între razele ionilor favorizează hidratarea).

Desigur, cele de mai sus nu au încă valabilitatea unor legi, constatîndu-se numeroase anomalii care uneori sînt destul de dificil de explicat.

După cum s-a arătat, solvatarea se produce și în diferite alte medii. În această privință citățm formarea amoniacaților în care caz atomul de azot din molecula amoniacului este donorul prin al cărui dublet de electroni ia naștere o legătură covalentă. Desigur, această capacitate se afirmă mai ales față de cationii capabili de a primi electronii azotului.

Astfel, față de cupru:

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

în care se vede că locul celor 4 molecule de apă poate fi luat de 4 molecule de amoniac.

Totuși solvatarea în amoniac a diferiților ioni este mai puțin marcată și mai puțin cunoscută decît în cazul apei.

Scanned with OKEN Scanner

Ușurința de a fixa molecule de amoniac crește cu sarcina cationului și scade cu creșterea razei ionului.

Fără a face un studiu aprofundat al problemei solvatării ionilor, menționăm că acest fenomen are un rol foarte important în explicarea fenomenului de dizolvare.

★

Soluțiile cele mai importante sînt soluțiile apoase. Fiind de obicei în cantitatea cea mai mare, apa este solventul (dizolvantul), iar substanțele gazoase, lichide, solide sînt solvații.

Orice substanță se dizolvă într-un solvent atît cît îi permite solubilitatea sa (cantitatea maximă dintr-o substanță ce se poate dizolva într-un volum determinat — de obicei 1 000 ml soluție — la o anumită temperatură).

Trebuie adăugat că pînă astăzi nu s-au stabilit reguli generale cu privire la solubilitatea substanțelor. Astăzi există tendința de a se considera solubilitatea substanțelor în funcție de solvatare și de polarizarea ionilor.

Se poate folosi cu destul succes o regulă mai veche, descoperită prin experiență: „o substanță se dizolvă în altă substanță asemănătoare cu ea".

Această regulă se înțelege mai bine dacă se ține seama de clasificarea modernă a substanțelor în două mari categorii: combinații ionice și combinații atomice.

În lumina acestei clasificări, regula amintită mai sus, după care o substanță se dizolvă în alta asemănătoare cu ea, trebuie înțeleasă în sensul că dacă moleculele de dizolvant sînt nepolare sau slab polare (de exemplu eterul etilic), atunci în el se vor dizolva ușor substanțele cu molecule nepolare sau slab polare; se vor dizolva mai greu molecule cu polaritatea mai pronunțată și nu se vor dizolva practic substanțele de tip ionic. Din contra, un dizolvant ale cărui molecule au un caracter polar pronunțat (cum este de exemplu apa) va dizolva în general bine toate substanțele cu moleculele de tip polar și multe de tip ionic, dar va dizolva greu substanțele cu moleculele de tip nepolar (de exemplu va dizolva acizii, bazele alcaline; nu va dizolva hidrocarburile etc.).

PROCESUL DE DIZOLVARE

O substanță dizolvată se comportă în multe privințe la fel ca o substanță gazoasă. Așa cum un gaz difuzează în alt gaz, ca și în vid, o substanță se dizolvă într-o soluție diluată a altei substanțe tot atît de ușor ca și în dizolvantul pur. Ca și în cazul gazelor, în soluție are loc un proces de difuziune, însă mult mai lent. Consecința procesului de difuziune este că substanța dizolvată se găsește în concentrație egală în întregul volum. Există deci o strînsă legătură între procesul de dizolvare și cel de difuziune. Se consideră că procesul de dizolvare decurge în felul următor: cînd se introduce în apă o substanță solidă (pentru a considera cazul cel mai frecvent întîlnit în analiză), de pe suprafața acesteia se desprind parte din moleculele ei, ca urmare a forțelor de atracție care intervin.

Datorită difuziunii, moleculele desprinse se dispersează uniform în tot volumul dizolvantului. De la suprafața solidului se desprind apoi alte mole-

Scanned with OKEN Scanner

cule, care la rîndul lor se repartizează uniform în întregul volum ș.a.m.d. Desprinderea moleculelor de pe suprafața corpului solid se datorește mișcării lor vibratorii proprii și atracției din partea moleculelor dizolvantului. Acest proces ar trebui să continue pînă la dizolvarea totală a substanței solide (pînă la atingerea echilibrului de dizolvare, dacă solubilitatea permite), însă simultan are loc și procesul invers, adică ieșirea moleculelor din soluție.

Moleculele dizolvate fiind în continuă mișcare, se ciocnesc de suprafața substanței încă nedizolvată; ele sînt atrase și reținute de moleculele solidului. Se formează astfel din nou un strat, în locul celui dizolvat mai înainte. Este evident că ieșirea moleculelor din soluție va decurge cu atît mai repede, cu cît concentrația soluției va fi mai mare.

Pe măsură ce substanța se dizolvă, acest fenomen se intensifică și, la un moment dat, cîte molecule se depun (cristalizează), tot atîtea se dizolvă, adică intervine un moment cînd viteza de dizolvare devine egală cu viteza de cristalizare. Atunci se stabilește echilibrul dinamic între substanța rămasă nedizolvată și soluția devenită saturată:

Fază solidă $\rightleftarrows$ substanța dizolvată.

Se numește soluție saturată, o soluție în care se află dizolvată o cantitate de substanță, care este cea mai mare cantitate din acea substanță ce poate fi dizolvată.

În legătură cu aceasta, este necesar să amintim că orice substanță „insolubilă" se dizolvă totuși într-o proporție oarecare în apă (nu există substanță insolubilă în sensul absolut al cuvîntului). În aceleași condiții de diluare și de temperatură, cantitatea dizolvată în apă este constantă, iar soluția care se găsește în contact cu substanța solidă (deci și cu un precipitat) este o soluție saturată. Acest lucru nu trebuie scăpat din vedere, căci prezintă importanță pentru cele ce urmează.

Oricare soluție a cărei concentrație este mai mică decît a soluției saturate este o soluție nesaturată.

Concentrația unei soluții nesaturate rămîne invariabilă atît timp cît această soluție nu se găsește în contact cu substanța solidă care a servit la prepararea ei.

Dacă se adaugă la această soluție noi cantități de substanță, atunci soluția nesaturată se concentrează dizolvînd din substanță. Îmbogățirea în substanță a soluției are loc pînă se ajunge la concentrația soluției saturate, singura soluție a cărei compoziție rămîne neschimbată în prezența substanței solide.

Aceste schimbări între soluție și substanța solidă au loc atît timp cît temperatura se menține constantă, căci echilibrul dintre substanța solidă și cea dizolvată depinde de temperatură.

Este locul să se amintească că solubilitatea substanțelor depinde în primul rînd de natura lor. După cum s-a arătat, solubilitatea substanțelor variază în general în funcție de tendința de solvatare a ionilor (sînt însă cazuri cînd unele săruri cristaline anhidre au o solubilitate mare; în acest caz trebuie să se facă apel la regula Fajans).

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea substanţelor variază de asemenea în funcţie de o serie de factori, printre care temperatura. Solubilitatea poate creşte sau descreşte (poate varia direct sau invers proporţional) cu temperatura, după natura substanţei.

Solubilitatea sărurilor (în majoritatea lor) creşte cu temperatura (de exemplu: KNO_3, KCl); solubilitatea unora dintre ele (de exemplu: NaCl, K_2CrO_4) este foarte puţin influenţată de temperatură, iar solubilitatea altora (de exemplu: Na_2SO_4, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, unele combinaţii ale calciului) scade cu temperatura (fig. 10, 11).

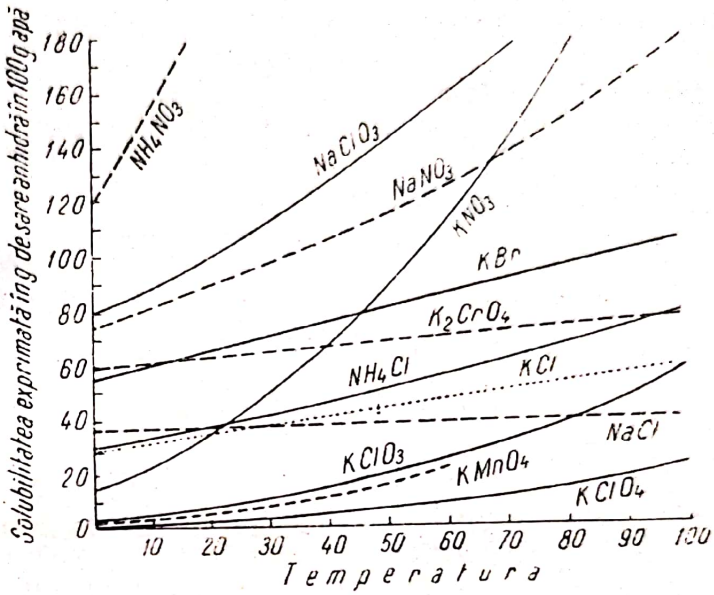


Fig. 10. — Solubilitatea unor săruri în funcţie de temperatură.

Solubilitatea sulfatului de sodiu $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (faza solidă este stabilă sub 32°, 4) creşte foarte repede cu temperatura: 5% la 0° şi 55 % la 32°,4. Peste 32°,4 faza solidă corespunde sării anhidre; solubilitatea acestei faze descreşte rapid cu temperatura; 55 g la 32°,4 şi 42 g la 100° (fig. 12).

Pe baza principiilor termodinamice se pot stabili relaţii cantitative între variaţia solubilităţii unei substanţe cu temperatura şi căldura sa de dizolvare. Dacă căldura de dizolvare a unei substanţe solide este pozitivă (dizolvare exotermă), solubilitatea ei scade cu ridicarea temperaturii; invers, cînd căldura de dizolvare este negativă (dizolvare endotermă), solubilitatea creşte cu temperatura.

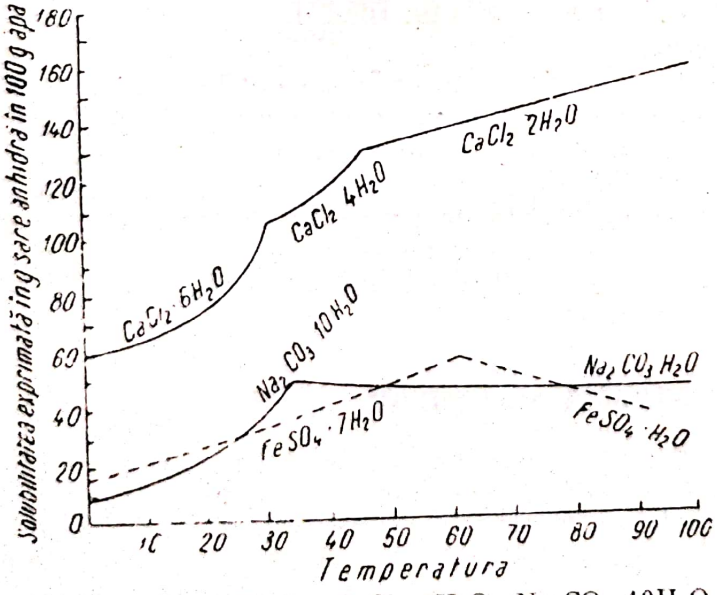


Fig. 11. — Solubilitatea $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ şi $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ în funcţie de temperatură.

Această regulă este de altfel o consecinţă a principiului lui Le Châtelier.

Dacă se consideră o substanţă solidă (a cărei căldură de dizolvare este negativă), în echilibru cu soluţia ei saturată la o anumită temperatură şi se ridică uşor temperatura, sistemul se va răci, pentru că se va dizolva faza solidă şi temperatura se va apropia astfel de temperatura iniţială (se va produce deplasarea, în sensul că sistemul va tinde să reia temperatura iniţială). Deci, solubilita-

Scanned with OKEN Scanner

tea va crește cu temperatura. Invers prin răcire, se va produce congelarea dizolvantului.

În funcție de solubilitatea lor, substanțele se împart în:

— substanțe solubile, care se dizolvă în proporție mai mare decît 1 g la 100 ml (aproximativ 0,1 cation-gram la litru);

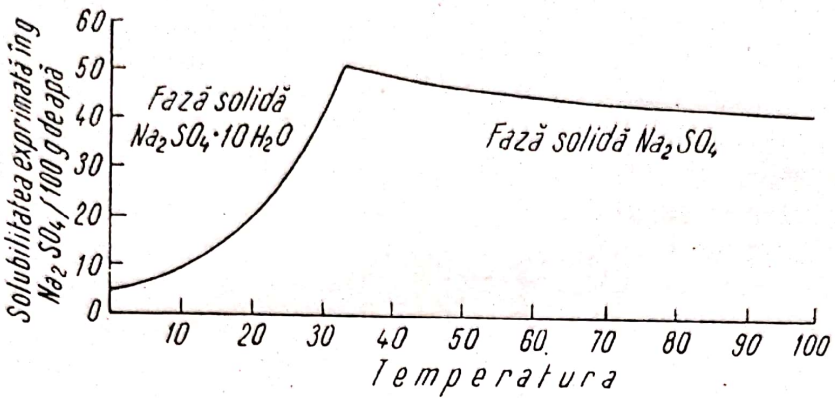


Fig. 12. — Solubilitatea $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ în funcție de temperatură.

— substanțe puțin solubile (greu solubile) care se dizolvă în proporție de 0,1—1 g la 100 ml;

— substanțe „insolubile", care se dizolvă în proporție de 0,1 g la 100 ml (aproximativ 0,01 cation-gram la litru).

Substanțele gazoase se caracterizează prin aceea că solubilitatea lor scade pe măsură ce temperatura crește. Solubilitatea lor crește însă cu presiunea exercitată la suprafața lichidului.

Relația între solubilitatea gazelor și presiune este exprimată prin legea solubilității gazelor (Henry, 1803).

„Solubilitatea unui gaz într-un lichid este proporțională cu presiunea parțială a gazului".

Scăderea presiunii parțiale duce, deci, la scăderea solubilității.

De exemplu, la temperatura camerei (20°) un litru de apă dizolvă 19 ml aer sub presiune de 1 atmosferă.

Avînd în vedere că solubilitatea azotului atmosferic în apă este 23,54 ml/l și cea a oxigenului 48,81 ml/l; avînd în vedere, de asemenea, că aerul este constituit din 79% azot și 21% oxigen (în volume), se poate afla care sînt solubilitățile parțiale respective. Astfel, pentru azot se găsește 18,6 ml/l, iar pentru oxigen 10,27 ml/l (ținînd seama de presiunile parțiale ale celor două gaze). Aerul dizolvat are deci compoziția 64,4% azot și 35,6% oxigen.

Legea lui Henry se aplică numai la gazele cu solubilitate mică (de exemplu: oxigen, azot, hidrogen etc.).

CONCENTRAȚIA SOLUȚIILOR

Din punct de vedere cantitativ, concentrația unei soluții se poate exprima comparînd cantitățile în greutate ale componentelor și exprimînd compoziția soluției în procente de greutate sau raporturi de greutate. Astfel, se spune că, de exemplu, o soluție de clorură de sodiu care conține 10 g clorură de sodiu dizolvate în 100 g soluție, are o concentrație de 10%. Sau raportul dintre conținutul în greutate al clorurii de sodiu și al apei este 1:9.

Concentrația soluțiilor se poate exprima:

— în grame substanță dizolvată la 100 g soluție (concentrație procentuală, $C^0/_0$);

— în grame substanță dizolvată în 1 000 ml soluție (concentrația la mie, $C\ ^0/_{00}$);

— în grame substanță dizolvată în 1 ml soluție (titrul soluției, T).

În laboratoarele de analiză, cînd se fac determinări în serie, se obișnuiește să se exprime concentrația direct în grame de substanță determinată, corespunzătoare unui ml de soluție titrată. Acesta este *titrul în raport* cu substanța de determinat.

El se notează cu T_{M_1/M_2} (M_1 = formula reactivului și M_2 = formula substanței determinate). De exemplu, $T_{HCl/NaOH} = 0{,}04$ g. Acest mod de exprimare ușurează mult calculul.

Foarte practică este exprimarea concentrației în molecule-gram (moli) de substanță dizolvată în 1 000 ml soluție.

În chimia analitică se folosesc în mod curent soluții a căror concentrație este exprimată în echivalenți-gram.

Așadar, în funcție de solubilitatea diferitelor substanțe, se pot prepara soluții de concentrație voită, luînd ca unitate de substanță dizolvată fie molecula-gram, fie echivalentul-gram.

Soluții molare. Sînt acelea care conțin la un litru de soluție 1 mol, un multiplu sau o fracțiune din mol. Se înseamnă cu *m* o soluție molară, adică o soluție care conține o moleculă-gram la litru. Se notează cu 2 *m*, 3 *m* etc. soluțiile dimolare, trimolare adică soluțiile conținînd 2 moli, 3 moli la litru etc. Se înseamnă cu 0,1 *m* o soluție decimolară, conținînd o zecime din mol la litru ș.a.m.d.

De exemplu, o soluție molară de hidroxid de sodiu conține 39,999 g hidroxid de sodiu la litru (G.M. a NaOH = 39,999).

Numărul de molecule-gram dizolvate în 1 000 ml soluție se numește *molaritate*.

Cunoscîndu-se concentrația la mie a unei soluții, se poate afla molaritatea prin împărțirea concentrației la mie (în grame) la greutatea moleculară a substanței dizolvate.

$$m = \frac{C^0/_{00}}{G.M.} \text{ de unde: } C^0/_{00} = m \cdot GM$$

Soluțiile molare sînt practice, deoarece volume egale de soluții de aceeași molaritate conțin același număr de molecule de substanță dizolvată.

Uneori concentrația unei soluții se exprimă prin numărul de moli de substanță dizolvată conținuți în 1 000 g de soluție. Asemenea soluții, spre deosebire de soluțiile *molare*, se numesc *molale (concentrația Raoult)*.

În sfîrșit, se obișnuiește să se exprime concentrația soluțiilor în *fracție molară*. De exemplu, într-o soluție avem componentele n_1, n_2 ..... n_i. numărul total de moli fiind *n*

$$n = n_1 + n_2 \ldots\ldots + n_i$$

Fracția molară a componentului *i* va fi:

$$X_1 = n_1/n$$

Suma fracțiilor molare ale tuturor componentelor prezente într-o soluție trebuie să fie egală cu unitatea.

Scanned with OKEN Scanner

Soluțiile normale. Mai întîi se va preciza noțiunea de echivalent-gram și cum se determină el la diferitele substanțe.

Echivalentul-gram este cantitatea exprimată în grame dintr-o substanță, care corespunde ca putere de reacție la 1,008 g hidrogen sau la 8 g oxigen (cantitate de oxigen care este echivalentă cu un atom-gram de hidrogen).

Echivalentul unui element se află împărțind greutatea lui atomică la numărul valențelor. De exemplu: $Eq_{Na} = G.At. = 22,991$

$$Eq_{Ca} = \frac{G \cdot At.}{2} = 20,04$$

Echivalentul acizilor se află împărțind greutatea moleculară la numărul de hidrogeni activi (care pot fi înlocuiți prin metale).

Exemplu: $Eq_{HCl} = G.M. = 36,465$

$$Eq_{H_2SO_4} = \frac{G.M.}{2} = \frac{98,076}{2} = 49,038$$

Echivalentul bazelor se calculează împărțind greutatea moleculară la numărul grupelor OH din moleculă sau — ceea ce este tot una — la valența cationului respectiv.

Exemple:

$$Eq_{NaOH} = G.M. = 39,999$$

$$Eq_{Ca(OH)_2} = \frac{G.M.}{2} = \frac{74,096}{2} = 37,048$$

În ceea ce privește sărurile, pentru aflarea echivalentului lor se împarte greutatea moleculară a sării la produsul dintre numărul de cationi din moleculă și valența lor:

De exemplu: $Eq\,NaCl = \frac{G.M.}{1} = 58,448$

$$Eq\ FeCl_3 \cdot 6H_2O = \frac{G.M.}{3} = \frac{270,315}{3} = 90,105$$

$$Eq\ Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = \frac{G.M.}{2 \cdot 3} = \frac{666,446}{6} = 111,074$$

La calcularea echivalentului trebuie să se țină seama de cantitatea de apă de cristalizare.

Pentru oxidanți sau reducători, echivalentul se calculează împărțind greutatea moleculară prin numărul de electroni cîștigați de oxidant, respectiv prin numărul de electroni pierduți de reductor.

De exemplu, pentru a calcula echivalentul permanganatului de potasiu se ține seama că acesta, în mediu acid, cîștigă 5 electroni:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\,e \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Rezultă că echivalentul $KMnO_4$, care acționează ca oxidant în mediu acid, este egal cu greutatea sa moleculară împărțită prin 5.

$$Eq_{KMnO_4} = \frac{G.M.}{5} = \frac{158,03}{5} = 31,606$$

Scanned with OKEN Scanner

Cantitatea de 31,606 g $KMnO_4$ corespunde la 1 electron cîştigat de acesta şi cum atomul de hidrogen are un electron de valenţă, rezultă că 31,606 $KMnO_4$ echivalează cu un atom-gram de hidrogen.

$$Eq_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{G.M.}{1} = 278{,}028$$

Sulfatul feros poate fi oxidat la sulfat feric; în acest caz ionul Fe^{2+} cedează un electron şi trece în ion feric.

$$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$$

Echivalentul-gram nu este însă o valoare fixă pentru aceeaşi substanţă, cum este de exemplu greutatea moleculară; el variază în funcţie de reacţia chimică la care ia parte substanţa considerată, de mediul de reacţie etc. De aceea la calcularea lui trebuie să se ţină totdeauna seama de acestea. Astfel, cromatul de potasiu într-o reacţie de precipitare cu clorura de bariu:

$$BaCl_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4 + 2KCl$$

are echivalentul:

$$Eq = \frac{G.M.}{2}$$

pe cînd într-o reacţie redox, de exemplu:

$$3H_2S + 2K_2CrO_4 + 5H_2SO_4 = 2K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 3S + 8H_2O$$

echivalentul este:

$$Eq = \frac{G.M.}{3}$$

Permanganatul de potasiu poate funcţiona ca oxidant atît în mediu acid cît şi neutru sau bazic. În funcţie de natura mediului, el cîştigă 5 electroni (în mediu puternic acid), 3 electroni (în mediu slab acid, neutru sau slab alcalin) şi 1 electron (în mediu puternic alcalin).

în mediu puternic acid:	$MnO_4^- + 5e + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$
în mediu neutru, slab acid sau slab alcalin:	$MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4HO^-$
în mediu puternic bazic:	$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-}$

Deci şi echivalentul va fi diferit, în funcţie de valoarea pH. În primul caz, $Eq = \frac{G.M.}{5}$, pentru al doilea $Eq = \frac{G.M.}{3}$, iar pentru mediul bazic puternic $E_q = G.M.$

Soluţiile a căror concentraţie se exprimă prin numărul de echivalenţi-gram de substanţă conţinuţi într-un litru de soluţie poartă numele de *soluţii normale.*

Numărul de echivalenţi-gram (vali) dizolvaţi în 1 000 ml soluţie se numeşte *normalitate* şi se notează cu litera *n*, precedată de cifra care arată numărul de vali dizolvaţi într-un litru de soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd soluția conține un echivalent-gram de substanță dizolvată într-un litru, avem o soluție normală și se notează cu n; cînd conține 2 echivalenți-gram, soluția este dublu normală și se notează cu $2\,n$; cînd soluția conține 0,1 din echivalentul-gram este deci normală și se notează cu $0{,}1\,n$ ș.a.m.d.

Normalitatea soluției se poate calcula raportînd concentrația la mie (exprimată în grame substanță la 1 litru de soluție) la echivalentul substanței dizolvate:

$$n = \frac{C^0/_{00}}{Eq} \text{ - de unde: } C^0/_{00} = n.Eq$$

Întrebuințarea soluțiilor normale permite să se calculeze dinainte cîte volume din aceste soluții trebuie să se amestece pentru ca substanțele pe care le conțin să reacționeze în totalitate.

Întrucît substanțele dizolvate reacționează în cantități proporționale cu echivalenții lor, volumele de soluții folosite într-o reacție trebuie să conțină același număr de echivalenți-gram.

Dacă soluțiile sînt de aceeași normalitate, este evident că se vor întrebuința volume egale din aceste soluții; dacă soluțiile au normalități diferite, volumele sînt invers proporționale cu normalitățile, adică relația dintre aceste mărimi este:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_2}{n_1}$$

în care V_1 și V_2 sînt volumele de soluții consumate în reacție, iar n_1 și n_2 normalitățile lor.

De exemplu, 10 ml soluție HCl $0{,}1\,n$ reacționează cu 10 ml soluție NaOH $0{,}1\,n$. Sau 10 ml soluție HCl $0{,}1\,n$ reacționează cu 5 ml soluție NaOH $0{,}2\,n$.

Soluțiile normale prezintă și avantajul că 1 litru de soluție, de exemplu $0{,}1\,n$, titrează 0,1 din echivalentul oricărei substanțe cu care poate reacționa (sau corespunde în mod indirect substanței considerate). De exemplu, 1 litru soluție 1 n de NaOH corespunde la 49,041 g acid sulfuric, 36,465 g acid clorhidric etc.

Concentrația soluțiilor exprimată în unul din modurile mai sus arătate se poate converti una în alta.

Astfel:

a) Dacă se cunoaște titrul unei soluții, concentrația la mie este:

$$C^0/_{00} = T.\ 1000$$

iar normalitatea și molaritatea sînt:

$$n = \frac{C^0/_{00}}{Eq} = \frac{T.\ 1000}{Eq}$$

$$m = \frac{C^0/_{00}}{G.M.} = \frac{T.\ 1000}{G.M.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Invers, cînd se cunoaște $C^0/_{00}$, normalitatea sau molaritatea, titrul soluției se află din relațiile:

$$T = \frac{C^0/_{00}}{1000} \qquad T = \frac{n.\,Eq}{1000}$$

$$T = \frac{GM \cdot m}{1000}$$

Tot din aceste relații se poate calcula normalitatea cînd se cunoaște molaritatea, și invers:

$$C^0/_{00} = n.Eq$$

$$C^0/_{00} = m.\ G\,M$$

$$n \cdot Eq = m.\ G\,M$$

$$n = \frac{m.\ G\,M}{Eq}$$

$$\text{și } m = \frac{n.\ Eq}{G\,M}$$

Soluții empirice. Se obișnuiește uneori să se exprime concentrația soluțiilor, fără a se ține seama de normalitate sau molaritate.

Asemenea soluții se numesc *empirice*, avînd o concentrație arbitrară, care corespunde unei cantități determinate de substanță de dozat. Astfel, se pot prepara soluții empirice din care 1 ml să corespundă la o cantitate mică, cunoscută, din substanța de dozat.

Soluțiile empirice sînt practice pentru industrie la determinările în serie, deoarece întrebuințarea lor nu necesită decît un calcul foarte simplu. Numărul de ml folosiți arată de-a dreptul cantitatea de substanță aflată în volumul de soluție luat în lucru.

SOLUȚII SUPRASATURATE

Deoarece solubilitatea majorității substanțelor scade o dată cu coborîrea temperaturii, se constată că la răcirea soluțiilor saturate calde, excesul de substanță dizolvată se separă de obicei sub formă de cristale. Astfel, la temperatura de 50°, 100 g apă dizolvă 85 g azotat de potasiu; dacă se răcește soluția la 20°, 100 g apă nu dizolvă decît 32,5 g azotat de potasiu, căci acesta este coeficientul de solubilitate al sării pentru această temperatură; excesul de substanță se depune pe fundul vasului.

Sînt însă cazuri de soluții saturate la o anumită temperatură, care prin răcire încetă nu depun excesul de sare dizolvată. Prin urmare, soluția păstrează o cantitate de substanță dizolvată mai mare decît cea corespunzătoare unei solubilități normale.

Astfel de soluții se numesc soluții suprasaturate.

Sînt săruri care formează foarte ușor soluții suprasaturate. Așa sînt: Na_2SO_4, $Na_2S_2O_3$, $Na_2B_4O_7$, CH_3COONa ș.a.

Starea de suprasaturare încetează îndată ce se introduce în soluția suprasaturată un cristal din substanța care a servit la obținerea soluției respective,

sau dintr-o substanţă izomorfă cu substanţa dizolvată. De exemplu, o soluţie de alaun de potasiu suprasaturată cristalizează dacă se introduce un cristal de alaun de crom.

Prin însămînţare, adică prin introducerea germenului de cristalizare sub forma unui mic cristal, tot surplusul de substanţă cristalizează repede (surplusul de substanţă socotit în raport cu cantitatea care corespunde solubilităţii normale).

Aceasta dovedeşte că soluţiile suprasaturate sînt sisteme nestabile, capabile să existe numai în lipsa contactului cu faza solidă a substanţei dizolvate.

În afară de introducerea germenului de cristalizare, depunerea substanţei sub formă de cristale (din soluţia suprasaturată) poate fi adeseori provocată prin frecarea peretelui flaconului de sticlă cu o baghetă.

Existenţa soluţiilor suprasaturate este determinată de dificultatea apariţiei unor centre de cristalizare iniţiale, adică a germenilor de cristalizare, care au dimensiuni foarte mici.

Cristalul fiecărei substanţe se caracterizează printr-o anumită repartizare a particulelor din care este format şi pentru ca centrele de cristalizare să apară, este necesar ca particulele substanţei dizolvate — care se mişcă dezordonat — să se grupeze într-un punct al soluţiei, exact în aceeaşi ordine care este caracteristică pentru cristalul considerat. Este evident că o asemenea grupare este posibilă, mai uşor sau mai greu, după natura substanţei şi, în unele cazuri, poate să treacă mult timp pentru ca ea să apară spontan.

La introducerea unui cristal de substanţă dizolvată în soluţia sa suprasaturată (sau a unui cristal dintr-o substanţă izomorfă), acesta devine centrul de la care începe cristalizarea substanţei.

Acţiunea frecării cu bagheta de sticlă se explică prin aceea că un grăunte infim de sticlă, desprins prin frecare şi care se potriveşte ca formă cu cristalul considerat, poate să devină un centru iniţial de cristalizare.

De starea de suprasaturare trebuie să se ţină seama deseori în practica determinărilor calitative ale ionilor (de exemplu, la determinarea sodiului cu hexahidroxistibiat de potasiu; a potasiului cu acid tartric etc.)

PROPRIETĂŢILE SOLUŢIILOR

La amestecarea a două sau mai multe substanţe pentru a se obţine o soluţie, se constată o schimbare a proprietăţilor substanţelor dizolvate, precum şi ale dizolvantului.

În cazul soluţiilor diluate se produc transformări, care depind de natura substanţelor dizolvate, atunci cînd se formează solvataţi (transformări vizibile printr-o schimbare de culoare, volum etc.) sau transformări care nu depind practic de natura substanţelor, ci de scăderea concentraţiei moleculelor libere ale dizolvantului.

Unul din fenomenele direct legate de variaţia concentraţiei moleculelor este *osmoza*.

Nollet a descris pentru prima oară în 1748 fenomenul de osmoză.

Dacă într-un vas, al cărui fund este înlocuit cu o membrană animală, se pune o soluţie de zahăr şi se cufundă totul într-un vas mai mare cu apă, se constată că apa pătrunde prin porii membranei în vasul cu soluţie.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a explica acest fenomen, este necesar să se țină seama că într-o soluție moleculele substanțelor dizolvate posedă mișcări de translație comparabile cu ale gazelor. Astfel, aceste molecule difuzează în spațiul pe care îl au la dispoziție întocmai ca un gaz. Această tendință se manifestă numai în interiorul lichidului, ele neputînd depăși în mișcările lor termice suprafața lichidului. Aceasta înseamnează că moleculele substanței dizolvate exercită asupra suprafeței lichidului o presiune comparabilă presiunii exercitate de un gaz asupra pereților vasului în care este închis. Această presiune este *presiunea osmotică*.

Această presiune poate fi urmărită mai bine la suprafața de separație între două lichide cu concentrații diferite, folosind membrane semipermeabile care au proprietatea de a lăsa să treacă moleculele dizolvantului pur și opresc moleculele substanței dizolvate.

Determinări ale presiunii osmotice, au fost făcute de numeroși cercetători, printre care M. Traube, W. Pfeffer, J.C.W. Fraser, Hartley, Berkeley, H.N. Morse, Dutrochet etc.

Făcînd analogia între presiunea exercitată de un gaz și presiunea osmotică a soluțiilor diluate, Van't Hoff a stabilit următoarea lege:

„Presiunea osmotică este egală cu presiunea pe care ar exercita-o corpul dizolvat, dacă s-ar găsi în stare de vapori și ar ocupa la aceeași temperatură un volum egal cu al soluției".

Presupunînd că dizolvantul ar fi înlăturat complet, moleculele corpului dizolvat ar ocupa singure volumul ocupat de soluție; dacă ar fi adus în stare gazoasă, acesta ar exercita o presiune a cărei valoare ar fi dată de ecuația de stare a gazelor ideale:

$$P.V = n.R.T.$$

în care:

P = presiunea osmotică. Se obișnuiește să se noteze P cu π iar $V = \frac{1}{C}$ (volumul este inversul concentrației). În acest caz se obține expresia:

$$\frac{\pi}{C} = R.T.$$

care reprezintă ecuația de stare a soluțiilor diluate după Van't Hoff.

Dar: $C = \frac{c}{GM}$, în care c = concentrația în grame

GM = greutatea moleculară

și substituind această valoare în expresia de mai sus, se obține:

$$\frac{\pi \cdot GM}{c} = R.T$$

Așadar, presiunea osmotică este direct proporțională cu concentrația soluțiilor.

În concluzie, presiunea osmotică a soluțiilor diluate se supune legilor generale ale gazelor. Aceasta înseamnă că legea lui Avogadro de la gaze este valabilă și pentru soluții diluate și cercetările experimentale efectuate au dovedit că, într-adevăr, soluții echimoleculare (adică soluțiile care conțin

Scanned with OKEN Scanner

același număr de molecule) au aceeași presiune osmotică, dacă sînt menținute la aceeași temperatură, și invers:

Soluțiile care la volume și temperaturi egale au aceeași presiune osmotică, conțin același număr de particule (molecule sau ioni). Două soluții care au aceeași presiune osmotică se numesc izoosmotice sau izotonice.

Rezultă că presiunea osmotică — la fel ca presiunea unui gaz cu volum constant și la presiune constantă — nu depinde de natura substanței dizolvate, ci numai de numărul de molecule dizolvate.

În baza acestei legi se poate spune că, de exemplu, o soluție de hidroxid de potasiu care conține o moleculă-gram dizolvată într-un litru de soluție, are o presiune osmotică egală cu a unei soluții de acid azotic, care conține o moleculă-gram la un litru de soluție.

O altă lege a gazelor care se aplică la soluții este legea lui Gay-Lussac. Experimental, Fraser și Myrik au arătat că legea

$$\pi = \pi_0 (1 + \alpha t)$$

este valabilă și pentru soluțiile diluate. Aceasta reiese și din tabelul II, care redă valorile lui π calculate și determinate experimental.

Tabelul II

Presiunile osmotice calculate și determinate experimental

g zahăr la 1000 ml soluție	π la 0° observat	π la 30° calculat	π la 30° observat
180,1	13,95	15,48	15,59
300,2	26,77	29,72	29,78
420,3	43,97	48,81	47,88
750,6	133,74	148,46	148,80

Legile gazelor ideale aplicate la soluții concentrate arată însă abateri, comparabile abaterilor gazelor reale la presiuni mari și temperatură scăzută.

LEGILE LUI RAOULT

După cum se știe, un lichid emite vapori într-un spațiu închis pînă cînd presiunea vaporilor atinge o valoare determinată („tensiunea maximă de vapori") pentru o anumită temperatură. Această tensiune de vapori este influențată direct de temperatură, crescînd cu temperatura. Domeniul de existență a tensiunii de vapori poate fi reprezentat grafic printr-o linie (aproape dreaptă) care începe de la temperatura de solidificare a lichidului și se termină la temperatura de fierbere (cînd tensiunea de vapori este egală cu presiunea exterioară).

Considerîndu-se o soluție în care substanțele dizolvate nu prezintă o tensiune de vapori apreciabilă, neglijînd-o față de aceea a dizolvantului pur, se constată că tensiunea de vapori a soluției este mai mică decît a dizolvantului pur, pentru aceeași temperatură (Wühner).

Scanned with OKEN Scanner

Reprezentînd grafic tensiunea de vapori a dizolvantului pur (a — b) și a soluției (c — d) în funcție de temperatură, se constată că totdeauna, curba tensiunii de vapori a soluției este situată sub cea a dizolvantului pur.

Dacă se notează tensiunea de vapori a dizolvantului cu f și tensiunea de vapori a soluției cu f', diferența $f - f'$, care reprezintă scăderea de tensiune raportată la unitatea de tensiune de vapori a dizolvantului pur:

$$\frac{f - f'}{f}$$

reprezintă scăderea relativă a tensiunii.

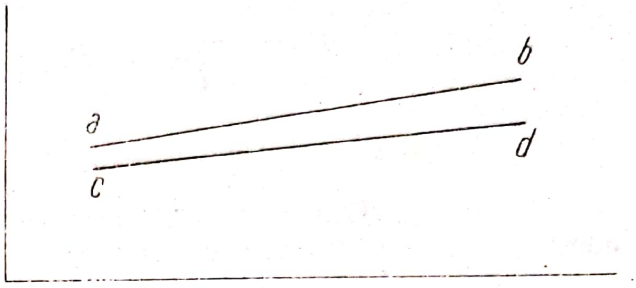


Fig. 13. — Curbele tensiunilor de vapori ai dizolvantului pur (a—b) și ai soluției (c—d) în funcție de temperatură.

F. Raoul a arătat că scăderea de tensiune relativă este independentă de temperatură și este proporțională cu concentrația soluției:

„Scoborîrea tensiunii de vapori a unei soluții este proporțională cu raportul dintre numărul de molecule de corp dizolvat și numărul total de molecule ale amestecului".

$$\frac{f - f'}{f} = K \frac{n}{N - n}$$

se poate nota și astfel:

$$\frac{\Delta p_1}{p} = C.m$$

în care:

$$\Delta p_1 = p - p_1$$

Legea aceasta a fost demonstrată de S. Arrhenius.

Dacă se ia totdeauna aceeași cantitate de dizolvant, valoarea N este o constantă (= nr de mol. de dizolvat din cantitatea fixă de dizolvant).

În acest caz se poate scrie:

$$\frac{f - f'}{f} = C.n$$

din care se vede că scoborîrea relativă este proporțională cu concentrația soluției.

Aceasta înseamnă că o moleculă-gram de corp dizolvat, oricare ar fi corpul, produce aceeași scoborîre relativă a tensiunii de vapori.

După cum se știe, un lichid începe să fiarbă cînd tensiunea lui de vapori devine egală cu presiunea exercitată asupra lichidului. Dar soluțiile nu încep să fiarbă la temperatura specifică dizolvantului, deoarece tensiunea de vapori a soluției este mai mică decît a dizolvantului pur. Va trebui să se încălzească soluția la o temperatură mai ridicată T', la care soluția are tensiunea egală cu cea exterioară. Cu cît soluția este mai concentrată, cu atît scăderea de tensiune este mai mare și, deci, temperatura de fierbere mai ridicată.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se notează cu ΔT diferența între temperatura de fierbere a soluției și a dizolvantului, se obține:

$$\frac{\Delta T'}{f - f'} = \frac{\Delta T''}{f - f''} = \frac{\Delta T'''}{f - f'''} = K$$

dar,

$$\frac{f - f'}{f} = A.C \text{ (legea lui Raoult)}$$

Deci:

$$\Delta T = K' (f - f') = K' A.C.f$$

Pentru un dizolvant dat f este constant, fiind tensiunea de vapori a acestuia la temperatura de fierbere.

Considerînd

$$K' A f = K$$

expresia de mai sus devine:

$$\Delta T = K \cdot C$$

Dacă $C = 1$ (o moleculă-gram la 1 000 g dizolvant), scoborîrea este egală cu o constantă K, numită *constanta ebulioscopică*. Această valoare variază cu natura lichidului.

Expresia $\boxed{\Delta T = K.C}$ reprezintă legea lui Raoult.

„Cînd se dizolvă o substanță într-un lichid, creșterea punctului de fierbere a soluției rezultate este proporțională cu concentrația acelei soluții și este invers proporțională cu greutatea moleculară a substanței dizolvate".

Dacă se consideră $C = \frac{m}{M}$

$$\Delta T = K \cdot \frac{m}{M}$$

Lichidele la temperatura de solidificare se găsesc în echilibru cu starea solidă. La această temperatură, tensiunea de vapori a lichidului devine egală cu cea a solidului. Întrucît și solidul prezintă o tensiune de vapori, temperatura de solidificare se găsește la întretăierea curbelor corespunzătoare tensiunilor de vapori ale solidului și lichidului.

Curbele tensiunilor de vapori ale soluțiilor sînt cu atît mai depărtate de cea a dizolvantului pur, cu cît concentrațiile soluțiilor sînt mai mari; deci, întretăierea acestor curbe se va face sub temperatura de solidificare a dizolvantului pur, la temperaturi din ce în ce mai mici, cu cît concentrația soluțiilor este mai mare.

Ca și la ebulioscopie, ΔT *coborîrea punctului de congelare* a soluțiilor este proporțională cu concentrația soluțiilor și invers proporțională cu greutatea moleculară a substanței.

$$\Delta T = C \cdot K$$

K se numește constanta crioscopică și este egală cu coborîrea temperaturii de solidificare a dizolvantului, cînd soluția conține o moleculă-gram de corp dizolvat în 1 000 g dizolvant.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta crioscopică (sau cea ebulioscopică) este independentă de natura substanței dizolvate, dar depinde de natura dizolvantului.

Pentru apă constanta crioscopică este 1°,86 și constanta ebulioscopică este 0°,52. Aceasta înseamnează că dacă se dizolvă o moleculă-gram de substanță în 1 000 g apă, punctul de congelare a soluției în loc să fie 0° (temperatura de înghețare a apei în condiții obișnuite de presiune) este —1°,86, iar punctul de fierbere în loc să fie 100°, este 100°,52.

În cazul cînd se consideră două soluții echimoleculare de substanțe diferite (dizolvate în același dizolvant), adică pentru soluțiile izotonice, coborîrea punctului de congelare (sau creșterea punctului de fierbere) este aceeași. Aceasta constituie de fapt a doua lege a fenomenelor crioscopic și ebulioscopic.

Trebuie subliniat însă că tot ce s-a spus mai sus este valabil numai pentru soluțiile diluate și numai pentru substanțe care prin dizolvare nu suferă nici o schimbare, adică *aceste legi sînt valabile numai pentru neelectroliți.*

Pentru soluțiile de electroliți se constată abateri de la regulile lui Raoult (vezi mai departe „fenomenul de disociere electrolitică").

Scanned with OKEN Scanner

DISOCIEREA ELECTROLITICĂ

Comportarea corpurilor față de curentul electric este diferită, substanțele fiind împărțite din acest punct de vedere în două mari categorii:

— bune conducătoare de electricitate (conductori electrici);

— rele conducătoare de electricitate (izolatori sau dielectrici).

Între aceste două grupe nu se poate trage o linie despărțitoare netă, trecerea de la o grupă la alta făcîndu-se lent.

După mecanismul de conducere a curentului electric, conductorii electrici se împart în:

— conductori de ordinul I sau metalici sau electronici;

— conductori de ordinul al II-lea sau electroliți sau ionici;

— conductori micști.

Din prima categorie fac parte metalele în stare solidă și lichidă, precum și unele substanțe nemetalice (grafit, oxizi metalici, carburi etc.); din a doua grupă fac parte electroliții (baze, săruri și acizi în soluție), precum și topiturile bazelor și sărurilor, iar din a treia grupă amalgamele metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase[1], precum și unele forme polimorfe de săruri, cum este de exemplu sulfura de argint forma β.

Într-un anumit interval de temperatură, anumite substanțe conduc curentul ca un electrolit, iar în alt interval de temperatură ca un conductor metalic (de exemplu bromura de cupru).

Între acești conductori există deosebiri esențiale, și anume: conductorii de ordinul I își datoresc conductibilitatea lor electrică electronilor liberi sau foarte slab legați, care se pot mișca destul de ușor și care aparțin întregii rețele cristaline.

Sub influența unui cîmp electric, acești electroni se deplasează cu o viteză foarte mare, dînd naștere fluxului electronic, care este un curent electric. Conductibilitatea electrică a metalelor este foarte mare în comparație cu cea a conductorilor ionici. La trecerea curentului electric nu au loc fenomene chimice, iar conductibilitatea lor crește pe măsură ce scade temperatura (fenomen de superconductibilitate în jurul temperaturii de zero absolut).

Conductibilitatea metalelor variază și în funcție de alți factori ca: presiune, lumină, cîmp magnetic etc.

---

[1] În aliajele metalelor alcaline cu mercurul (amalgame), trecerea curentului electric este însoțită de transportul unei cantități apreciabile de metal alcalin în direcție opusă trecerii curentului electric.

Scanned with OKEN Scanner

Conductorii ionici conduc curentul electric prin intermediul ionilor, care sub influența cîmpului electric se deplasează spre polii de semn contrar. În majoritatea cazurilor, la conducerea curentului electric iau parte ambii ioni care se formează (conducere bipolară); rareori ia parte numai unul din ioni (de exemplu la sărurile solide de argint se deplasează numai ionul argint) — conducere unipolară.

În timpul trecerii curentului electric, la poli au loc fenomene chimice, ionii participanți suferind transformări (procesul de electroliză). În fenomenul de electroliză se produce deci un consum de substanță.

Conductibilitatea electroliților crește cu temperatura, energia termică mărind astfel agitația ionilor.

Prima interpretare a conductibilității electroliților se datorește cercetătorului rus Grothus (1805); același cercetător a emis în 1819 părerea că disocierea substanțelor are loc o dată cu dizolvarea lor, fără să intervină curentul electric. Din nefericire, el s-a mulțumit numai cu enunțarea ipotezei, fără a o dezvolta.

Mai tîrziu, fenomenul de electroliză a fost studiat în amănunt de către Faraday, care a formulat și legile lui.

Dacă se introduc în soluția unui acid, bază sau sare doi electrozi de platină legați de polii unei surse de curent electric, la cei doi electrozi au loc transformări chimice, apar produși chimici.

Faraday a arătat că masa corpurilor care se transformă la electrozi este proporțională cu cantitatea de electricitate care trece prin electrolit.

Dacă se trec cantități egale de electricitate prin electroliți diferiți, cantitățile de substanțe formate prin electroliză sînt proporționale cu echivalenții lor chimici.

Fiecare ion (în soluție) poartă o cantitate de electricitate pozitivă sau negativă, care indică valența lui. Un ion-gram monovalent poartă 96 500 coulombi. Ionii polivalenți vor purta o cantitate de electricitate egală cu n.96 500 coulombi (n = valența). Aceasta înseamnă că aceeași cantitate de electricitate, adică 96 500 coulombi, va fi purtată de orice ion-gram monovalent, ca de exemplu de: 22,991 g ioni Na^+, 35,457 g ioni Cl^-, 62,008 g NO_3^- etc.

Aceeași cantitate de electricitate, adică 96 500 coulombi, va fi purtată de jumătate de ion-gram bivalent, ca de exemplu de:

$$\frac{Ca^{2+}}{2} = \frac{40,08}{2} = 20,04 \text{ g ioni } Ca^{2+}$$

$$\frac{Fe^{2+}}{2} = \frac{55,85}{2} = 27,925 \text{ g ioni } Fe^{2+}$$

$$\frac{SO_4^{2-}}{2} = \frac{96,06}{2} = 48,03 \text{ g ioni } SO_4^{2-} \text{ etc.}$$

Cantitatea de 96 500 coulombi va fi purtată de o treime de ion-gram trivalent ș.a.m.d.

Aceste cantități poartă numele de *echivalenți*.

Cînd o cantitate de electricitate de 1 coulomb trece printr-o soluție de azotat de argint sau prin una de acid sulfuric, în primul caz se depune la catod 0,001 111 8 g argint, iar în al doilea caz se degajează la catod 0,000 010 446 g hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste cantităţi, care reprezintă cantităţile de ioni ce reacţionează cu unitatea de cantitate de electricitate, se numesc *echivalenţi electrochimici* ai elementelor respective.

Conform legii lui Faraday, echivalenţii electrochimici sînt proporţionali cu echivalenţii chimici.

Transportul electricităţii prin soluţia de electrolit se face prin intermediul ionilor. Faraday a arătat însă, greşind prin aceasta, că „electrolitul trebuie să fie format din 2 ioni pe care îi eliberează în timpul descompunerii electrochimice". Deci, după el, ionii se formează sub influenţa curentului electric.

Astăzi se poate demonstra că ionii nu se formează la trecerea curentului electric, ci la dizolvarea substanţei. De altfel, dacă ionii s-ar forma la trecerea curentului electric, o parte din energia electrică ar trebui să se consume pentru desfacerea moleculelor în ioni şi ar fi de aşteptat ca un curent cu tensiune foarte mică să nu poată trece prin soluţie; ar trebui să existe o limită inferioară a tensiunii (Clausius) sub care curentul electric nu ar mai putea trece prin soluţie. Experienţa arată însă că şi sub tensiuni foarte joase curentul circulă prin soluţie.

Aceste observaţii au dus mai tîrziu la emiterea teoriei disocierii electrolitice.

Aşa cum s-a arătat la studiul soluţiilor, van't Hoff a stabilit că soluţiilor diluate li se pot aplica legile gazelor ideale. Dar legile stabilite de el nu se pot aplica perfect decît la soluţiile diluate de neelectroliţi.

Pentru soluţiile de acizi, baze, săruri se constată că presiunea osmotică, calculată după formula:

$$\pi = R.T.c$$

este mai mică decît cea determinată experimental.

Pentru corectarea acestei anomalii, van't Hoff a propus introducerea unui coeficient empiric i:

$$\pi = i.R.T.c$$

Coeficientul i reprezintă raportul dintre efectul osmotic determinat experimental şi cel calculat teoretic; el poate fi calculat şi prin raportarea punctului de fierbere observat la punctul de fierbere calculat.

Acest coeficient variază cu concentraţia soluţiei.

Într-adevăr, s-a observat că dacă se dizolvă un electrolit în apă, presiunea osmotică este mai mare decît a unui neelectrolit pentru aceeaşi concentraţie moleculară. Se ajunge deci la concluzia că prin dizolvarea eleetrolitului (acid, bază, sare), numărul de particule materiale din soluţie este mai mare decît numărul de molecule dizolvate, deci concentraţia este crescută. Pe de altă parte, constanta crioscopică la electroliţi este mărită faţă de aceea a unui neelectrolit şi cum coborîrea punctului de congelare este proporţională cu concentraţia, se trage aceeaşi concluzie că la electroliţi se găseşte în soluţie un număr de particule materiale mai mare decît numărul de molecule dizolvate.

Constanta ebulioscopică fiind, de asemenea, în funcţie de concentraţie, este mai ridicată la electroliţi decît la neelectroliţi.

De exemplu, dacă se dizolvă o moleculă-gram de clorură de sodiu în apă, constantele crioscopice şi ebulioscopice sînt aproape de 2 ori mai mari

Scanned with OKEN Scanner

decît acelea observate dacă s-ar dizolva o moleculă-gram de zaharoză. Pentru clorura de bariu, clorura de calciu, acidul sulfuric etc., valorile sînt aproape de 3 ori mai mari.

Aceste anomalii au fost explicate de S. Arrhenius în teoria sa asupra disocierii electrolitice, considerînd că electroliţii în soluţie sînt disociaţi în ionii componenţi înainte de trecerea curentului electric, adică prin simplă dizolvare în apă. El a formulat teoria disocierii electrolitice astfel:

„Un electrolit conţine două specii de molecule dizolvate, unele numite molecule active (care conduc curentul electric) şi altele numite molecule inactive, care prin diluarea soluţiei se transformă în molecule active. Cînd se dizolvă în apă un electrolit (acid, bază sau sare), o parte importantă din moleculele lui (moleculele active) se disociază spontan în ioni încărcaţi pozitiv şi în ioni încărcaţi negativ, în timp ce moleculele inactive rămîn nedisociate în soluţie".

De exemplu, o sare binară (clorura de potasiu) se desface la dizolvarea în apă în anionul şi cationul corespunzători. Dacă molecula electrolitului binar ar exista ca atare în soluţie, atunci presiunea osmotică, punctul de congelare şi punctul de fierbere ale soluţiei ar trebui să fie identice cu acelea ale unei soluţii de neelectrolit de aceeaşi concentraţie.

Experimental se găsesc valori aproape duble, ceea ce dovedeşte că presiunea osmotică este exercitată de către ionii Cl^- şi K^+ (în care se desface molecula de KCl la dizolvare), precum şi de moleculele de KCl care nu s-au desfăcut în ioni (aşa-numitele „molecule inactive", conform teoriei lui S. Arrhenius[1].

$$KCl \rightleftarrows K^+ + Cl^-$$

Presiunea osmotică este crescută de aproape 2 ori, deoarece pentru fiecare moleculă de clorură de potasiu în soluţie se găsesc 2 particule materiale (ionii K^+ şi Cl^-), care prin ciocnirile lor de pereţii vasului exercită o presiune. Presiunea osmotică este aproape dublă, căci nu toate moleculele sînt disociate în ioni.

În cazul clorurii de bariu, la fiecare moleculă corespund în soluţie 3 ioni:

$$BaCl_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2Cl^-$$

deci concentraţia este crescută de aproape 3 ori. Este deci evident că există ioni în soluţie.

Soluţia unui electrolit este electric neutră, deoarece conţine un număr egal de echivalenţi de ioni încărcaţi cu electricitate de semn contrar, care se neutralizează reciproc. De exemplu:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$
$$K_2SO_4 \rightleftarrows 2K^+ + SO_4^{2-}$$
$$Ba(OH)_2 \rightleftarrows Ba^{2+} + 2HO^-$$
$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-$$

S. Arrhenius presupune că disocierea şi conductibilitatea electrică ale solventului (apa) sînt nule sau foarte reduse, încît pot fi neglijate, curentul

[1] Cercetările ulterioare au arătat că cele două noţiuni „molecule active" şi „molecule inactive" trebuie abandonate.

electric fiind condus prin soluție de către ionii care se formează la dizolvarea substanței.

El a arătat că moleculele se disociază în ioni cu atît mai mult, cu cît concentrația lor în soluție este mai mică. Electroliții în soluții destul de diluate se pot considera complet disociați.

Prin urmare, reacțiile chimice au loc în soluție între particulele componente ale moleculei, adică între ioni. Ionii formați prin disociere se pot mișca liber în soluție, determinînd presiunea osmotică și celelalte fenomene din soluție.

PROCESUL DISOCIERII ELECTROLITICE

După cum se știe, molecula celor mai multe săruri este ionică; la fel, multe baze, oxizi metalici, au molecula formată din ioni.

În rețeaua cristalină — în nodurile rețelei cristaline — ionii exercită unii asupra altora forțe coulombiene, menținîndu-se în anumite poziții bine determinate.

La dizolvarea acestor substanțe cu rețeaua cristalină ionică, ionii vor trece în soluție, devenind liberi în mișcările lor. În acest caz, la dizolvare se produce liberarea ionilor din edificiul solidului, în care se găseau ca atare. Slăbirea atracției electrostatice dintre ionii din rețeaua cristalină care are loc la dizolvarea unui electrolit într-un dizolvant oarecare este determinată de mai mulți factori; aceștia sînt în funcție de natura dizolvantului și depind de:

— constanta dielectrică a dizolvantului;
— gradul de agregare;
— polaritatea moleculelor;
— constituția chimică a moleculelor dizolvantului.

După cum se știe, ionii se atrag cu o forță dată de legea lui Coulomb:

$$f = \frac{e_1 \cdot e_2}{\varepsilon \cdot r^2}$$

în care: e_1 și e_2 = sarcinile ionilor;
ε = constanta dielectrică;
r = distanța dintre ioni.

În rețeaua cristalină ε fiind egal cu 1, forța de atracție dintre ioni depinde numai de distanța dintre ei și de sarcinile ionilor.

În soluție intervine și valoarea constantei dielectrice a dizolvantului. Se poate considera că în soluție se creează un condensator între ionii de semn contrar și dizolvant

$$.B^+ \text{ (dizolvant) } A^-$$

În acest caz, forțele de atracție dintre ionii B^+ și A^- vor fi cu atît mai slabe, cu cît constanta dielectrică a dizolvantului este mai mare. De exemplu, în apă, a cărei constantă dielectrică este 81,7, disocierea substanțelor are loc într-o proporție mare, întrucît și puterea separatoare a apei este foarte mare. Disocierea va fi și mai puternică în formamidă, a cărei constantă dielectrică este 84. În alcool etilic ($\varepsilon = 27{,}4$), eter ($\varepsilon = 4$) și benzen ($\varepsilon = 2$), disocierea este mai slabă.

Pentru iodura de tetraetilamoniu dizolvată în diferiți solvenți, Walden găsește valorile indicate în tabelul I.

Tabelul 1

Disocierea aparentă a iodurii de tetraetilamoniu în solvenți cu constante dielectrice diferite

Solvent	ε	Disocierea aparentă		
		c = 0,01	c = 0,001	c = 0,000 5
Apă	81,7	91	98	99
Formamidă	84	93	98	98
Alcool metilic	32,5—37,4	73	88	90
Acetilacetonă	25,1—26	—	83	87
Alcool etilic	21,7—27,4	54	78	82
Acetonă	20,7—21,9	50	74	80

Disocierea electrolitică este în funcție și de concentrația soluțiilor, deoarece pe măsură ce crește concentrația distanța dintre ioni se micșorează, respectiv acțiunile interionice se măresc.

Se știe că valoarea constantei dielectrice este influențată de temperatură, deci și puterea de disociere va fi influențată de temperatură[1].

Relația dintre ε și T este dată de ecuația lui Debye:

$$\frac{(\varepsilon - 1)}{(\varepsilon - 2)} \cdot \frac{1}{Td} = a + b\ T$$

în care: T = temperatura absolută;
d = densitatea;
a și b = constante.

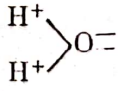
Constanta dielectrică a unei substanțe este însă cu atît mai mare cu cît moleculele acesteia au un grad de asociere mai mare (de exemplu apa). Este firesc, deci, ca și dizolvanții ale căror molecule sînt mai puternic asociate să aibă o putere ionizantă mai mare.

Totodată, asocierea moleculară a dizolvantului este în strînsă legătură cu structura lui moleculară, și anume cu polaritatea moleculei.

După cum s-a arătat, moleculele apei, formamidei, alcoolilor, acidului clorhidric etc. sînt polare, iar moleculele tetraclorurii de carbon, sulfurii de carbon etc. sînt nepolare.

Dacă se introduce într-un cîmp electric molecula polară a unui dizolvant oarecare, se produce o orientare a dubletelor electronice ale acestuia, care tinde să reducă la minimum energia lor potențială; cu alte cuvinte se produce o polarizare.

Moleculele polare pot fi considerate ca nesaturate, din cauza electronilor care se pot mișca liber sub influența unui cîmp electric. De exemplu, molecula apei prezintă două dublete electronice:



La dizolvarea unui electrolit în apă, sub influența cîmpurilor electrice create de ioni, moleculele de apă din jur se orientează cu polii de semn contrar (polarizare în același timp de orientare și de inducție). Se formează astfel o atmosferă de moleculele ale dizolvantului în jurul fiecărui ion, care micșo-

[1] Temperatura are și un alt efect asupra disocierii, așa cum se va vedea mai departe.

reazăforţele de atracţie dintre ioni (fig. 14); ionii de la suprafaţa cristalului electrolitului se desprind, trecînd astfel în soluţie, unde se mişcă liberi.

Orientarea polilor de semn contrar se poate face şi sub influenţa unui pol al unei molecule polare cu un dipolmoment mare; această orientare poate avea drept consecinţă unirea a două sau mai multe molecule (asocierea moleculară).

Prin asociere moleculară, dipolmomentul (momentul electric al unui dipol) va fi suma dipolmomentelor moleculelor simple, deci el va creşte.

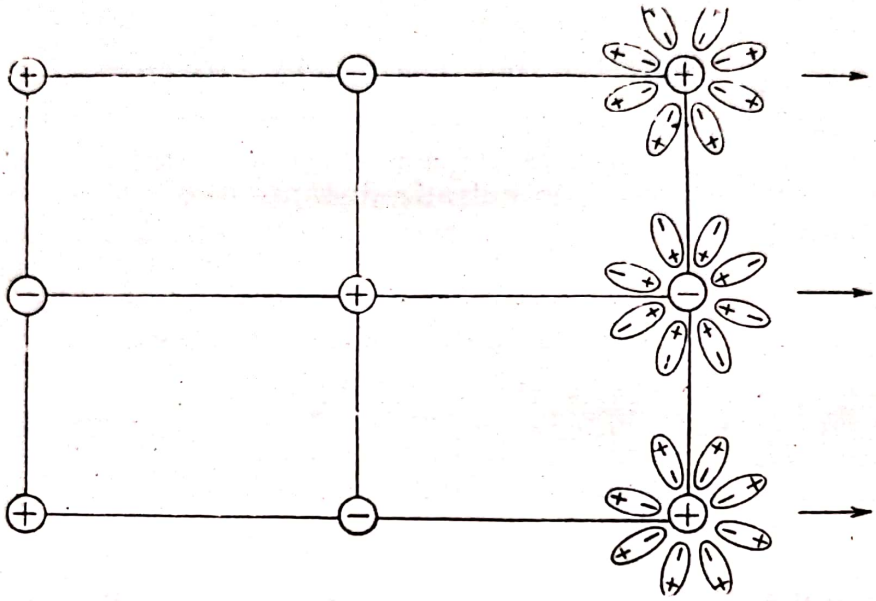


Fig. 14. — Schema disocierii moleculelor ionice.

În felul acesta, puterea de ionizare a dizolvantului va creşte, deoarece moleculele asociate au un moment electric mai mare decît moleculele neasociate. Cu cît gradul de asociere a unui solvent este mai mare, cu atît este mai mare momentul electric al moleculelor sale şi cu atît sînt mai slabe forţele care ţin sarcinile electrice (cu atît constanta dielectrică este mai mare)[1].

Uneori joacă un rol important în ionizarea substanţelor proprietatea dizolvantului de a forma legături de hidrogen.

Astfel, atomul de hidrogen — respectiv ionul de hidrogen — avînd un volum foarte mic, este atras puternic de elementele electronegative, de exemplu de oxigenul din molecula apei, formînd anumite combinaţii (ionul de hidroniu în cazul apei).

Din cele de mai sus rezultă că în anumiţi dizolvanţi se vor ioniza nu numai substanţele care în stare cristalină sînt formate din ioni, ci şi combinaţiile covalente (fig. 15).

După cum s-a arătat, moleculele acizilor sînt polare. De exemplu, acidul clorhidric (în stare gazoasă) are molecula polară; prin dizolvare în apă, alcool etc. se ionizează puternic, funcţionînd ca un acid tare.

În acest caz, ionizarea se produce datorită proprietăţilor atomilor de oxigen din molecula acestor dizolvanţi de a fixa hidrogen, formînd ioni complecşi:

$$HCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^-$$

$$HCl + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + Cl^-$$

[1] Se cunosc şi lichide cu constanta dielectrică mare, dar neasociate.

Scanned with OKEN Scanner

În alți dizolvanți, disocierea acidului clorhidric este mult mai slabă, acesta comportîndu-se ca un electrolit slab. Astfel, în nitrobenzen, din cauză că moleculele dizolvantului formează greu complecși cu ionii H^+, disocierea este foarte slabă.

În teoria sa asupra ionizării substanțelor, S. Arrhenius nu a ținut seama de interacțiunile dizolvantului cu substanțele dizolvate (teoria lui D. I. Mendeleev). După el, orice substanță se disociază în ioni liberi.

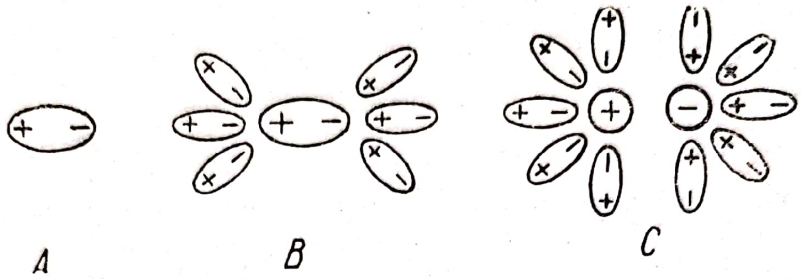


Fig. 15. — Schema transformării structurii polare în structură ionică.

Înțelegerea corectă a procesului ionizării moleculelor de electroliți în soluție a devenit posibilă numai pe baza îmbinării concepțiilor lui S. Arrhenius cu cele ale lui D. I. Mendeleev.

I. A. Kablukov (1891) are meritul de a fi înlăturat contradicția aparentă dintre aceste două teorii.

Conform concepțiilor lui Kablukov, la dizolvarea unui electrolit în apă între dizolvant și ionii formați au loc interreacții din care rezultă compuși nestabili. Se formează ioni hidratați, fenomenul de hidratare fiind cauza principală a ionizării substanțelor.

Fiecare ion atrage în jurul său un număr de molecule de ale solventului, cu care formează legături mai mult sau mai puțin stabile, totuși suficient de puternice pentru ca moleculele solventului să facă corp comun cu ionul cînd acesta se deplasează sub acțiunea unui cîmp electric.

După cum s-a arătat, procesul de legare a moleculelor solventului de ionii electrolitului dizolvat este cunoscut sub numele de *solvatare* (hidratare în cazul cînd dizolvantul este apa).

Asupra compoziției solvaților este de menționat că numărul de molecule de dizolvant reținute de un ion depinde de raza ionului, neavînd legătură cu numărul de coordinație.

Astfel, ionii cu raza mică pot atrage electrostatic, de exemplu un număr mai mare de molecule polare de apă. În felul acesta se explică de ce dintre toți ionii metalelor alcaline ionul de litiu este cel mai puternic hidratat, ionii Cs^+, Rb^+ fiind foarte puțin hidratați.

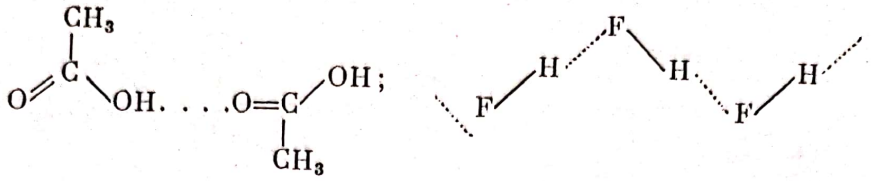
Prin hidratare, învelișurile de electroni ale ionilor pot suferi polarizări (deformări) însemnate, ceea ce determină schimbări ale proprietăților ionilor.

În alți solvenți decît apa, solvatarea descrește cu greutatea moleculară și cu complexitatea solventului.

Compoziția solvaților în soluții neapoase nu este constantă, ci se schimbă în funcție de diferite condiții. De aceea, în soluții neapoase diferitele combinații nu au caractere constante, care să corespundă unor raporturi echivalente, determinate, între substanțele solubilizate și dizolvant.

Reacția dintre particulele substanțelor dizolvate și moleculele dizolvantului neapos (solvatarea) se datorește caracterului chimic al părților componente ale soluției, respectiv atracției dipolice dintre particulele lor cu formarea legăturilor de hidrogen[1].

De exemplu, solvatarea în acid acetic anhidru și în acid fluorhidric lichid se realizează prin formarea legăturilor de hidrogen cu anionul:



Solvatarea se produce nu numai în solvenți care conțin hidrogen, dar și în alți solvenți, de exemplu în bioxid de sulf lichid.

În afara solvaților care conțin apă (hidrați), amoniac (amoniacați) se cunosc solvați care conțin acid sulfuric, acetonitril, acid fluorhidric, oxiclorură de seleniu etc.

Energia de solvatare a ionilor de hidrogen în diferite medii depinde de caracterul dizolvantului; în solvenți *protogenici* (care prin disociere proprie — autoprotoliză — pun în libertate ioni de H^+), ea este mai slabă decît în cei *protofilici*, care se caracterizează printr-o mare afinitate pentru proton.

Astfel, în seria: HF, HCOOH, H_2O, NH_3, energia de solvatare crește de la HF la NH_3.

Căldurile de solvatare în mediu neapos au fost studiate de K. P. Mișcenko și A. M. Suhotin; N. E. Homutov a calculat raza ionilor solvatați. Numeroase lucrări publicate de A. F. Kapustinski, N. A. Izmailov și F. F. Ivanova, S. J. Drakin și I. M. Iakușevski, V. A. Mihailov și S. I. Drakin au lămurit o serie de fenomene care au loc în soluții apoase și neapoase, privind însușirile termochimice și termodinamice ale ionilor.

La disocierea electrolitică, cea mai mare parte a lucrului mecanic efectuat este consumat la hidratarea ionilor. Energia de hidratare (căldura de hidratare) este cantitatea de energie corespunzătoare procesului de trecere a ionului din stare gazoasă în soluție. Căldura de hidratare se exprimă în Kcal./mol.

Tabelul II

Căldura de hidratare a cîtorva ioni (Kcal./mol)

Ion	Kcal./mol	Ion	Kcal./mol	Ion	Kcal./mol
H^+	280	Ba^{2+}	312	Cl^-	79
Li^+	121	Zn^{2+}	528	J^-	63
Na^+	98	NH_4^+	79	HO^-	95
K^+	80	Ag^+	105	NO_3^-	72
Mg^{2+}	470	F^-	113	ClO_4^-	50
Ca^{2+}	375	Br^-	72	SO_4^{2-}	243

[1] *M. A. Batuev, Usp. him.*, 1941, nr. 10, p. 416; *J. F. H*, 1947, nr. 21, p. 137.

Scanned with OKEN Scanner

CONSTANTA DE DISOCIERE

Disocierea electrolitică este un proces reversibil; are loc atît fenomenul de ionizare (desfacerea moleculelor în ioni), cît și fenomenul de molarizare (reconstituirea moleculelor din ioni sau molizare)[1].

$$BA \underset{\text{molizare}}{\overset{\text{ionizare}}{\rightleftharpoons}} B^+ + A^-$$

Analog altor fenomene reversibile, viteza procesului de ionizare scade pe măsură ce moleculele se disociază.

$$v_1 = K_1 \cdot [BA]$$
$$v_2 = K_2 [B^+] \cdot [A^-]$$

În același timp, viteza fenomenului de molarizare crește pe măsură ce crește concentrația ionilor din soluție, deoarece și posibilitatea ciocnirii ionilor crește.

La un moment dat cele două viteze devin egale, adică se stabilește echilibrul de disociere (echilibrul de disociere electrolitică se stabilește repede, îndată după dizolvarea substanței).

$$v_1 = v_2$$
$$k_1 \cdot [BA] = k_2 [B^+] \cdot [A^-]$$
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[B^+] \cdot [A^-]}{[BA]} = K$$

Relația:

$$K = \frac{[B^+] \cdot [A^-]}{[BA]}$$

este expresia constantei de disociere sau ionizare.

„Constanta" de ionizare K este aproximativ constantă pentru variații foarte mari ale concentrației; cauzele micilor abateri de la valoarea constantă se arată la capitolul „Electroliți tari".[2]

Tabelul III

Valorile constantei de disociere a CH_3COOH pentru diferite concentrații, la 18°

C mol/l	K_a (după ecuația $\frac{\alpha 2}{1-\alpha} \cdot c = K$)
0	—
0,000 028	$1{,}77 \cdot 10^{-5}$
0,000 111	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$
0,000 218	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$
0,001 03	$1{,}80 \cdot 10^{-5}$
0,005 91	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$
0,009 84	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$
0,050 00	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$
0,100 00	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$

[1] Ionii se mișcă dezordonat și, ciocnindu-se, se unesc datorită sarcinilor lor de semn opus, reconstituind molecula.

[2] Constanta de disociere este un criteriu cantitativ pentru tăria electrolitului (vezi gradul de disociere).

Scanned with OKEN Scanner

Constanta K este influențată de temperatură. În general, disocierea unui electrolit crește cu temperatura, deoarece ridicarea temperaturii aduce un exces de energie necesară separării constituenților moleculari.

Variația constantelor de disociere a electroliților în funcție de temperatură poate fi ilustrată prin exemplul de mai jos:

Tabelul IV

Valorile constantei de disociere a H_2CO_3 la diferite temperaturi

Temperatura	k_1 a acidului carbonic
0°	$2{,}65.10^{-7}$
10°	$3{,}43.10^{-7}$
20°	$4{,}15.10^{-7}$
50°	$5{,}16.10^{-7}$

Sînt unele cazuri cînd constanta de ionizare crește la început cu temperatura, atingînd un maximum, pentru ca apoi să scadă (în cazul unor acizi organici).

Constanta de ionizare crește de asemenea cu presiunea, mai ales la presiuni mari.

GRADUL DE DISOCIERE

Se înțelege prin grad de disociere (coeficient de ionizare) fracțiunea dintr-o moleculă-gram care se disociază. Gradul de disociere se notează cu α și poate fi calculat din raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul total de molecule dizolvate:

$$\alpha = \frac{\text{numărul de molecule disociate}}{\text{numărul total de molecule dizolvate}}$$

Gradul de disociere a unei soluții de concentrație c este egal cu raportul dintre conductibilitatea echivalentă a soluției pentru această concentrație și conductibilitatea echivalentă a soluției la diluție infinită:

$$\alpha = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty}$$

Gradul de disociere poate fi deci determinat conductometric sau prin metoda crioscopică.

Tabelul V

Gradele de disociere a cîtorva electroliți determinate prin metodele crioscopică și conductometrică, la 18° (pentru concentrații diferite)

Electrolit	0,1 n		0,01 n		0,001 n	
	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	crioscopic	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	crioscopic	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	crioscopic
HCl	0,923	0,956	0,973	0,984	0,981	0,995
KOH	0,893	0,929	0,965	0,991	0,964	0,990
KCl	0,862	0,928	0,942	0,970	0,957	0,982
CH_3COOH	0,0132	—	0,041	—	0,118	—
NH_4OH	0,014	—	0,041	—	0,117	—

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de disociere caracterizează starea electrolitului într-o soluție și depinde de concentrație.

Procesul de ionizare și cel de molarizare sînt influențate de variația concentrației unei soluții.

După cum s-a arătat în capitolele precedente, ionizarea este determinată — dacă se ține seama de energia furnizată de solvatarea ionilor — de moleculele de dizolvant care înconjură ionii; diluarea nu influențează în mod deosebit viteza de ionizare. În schimb, procesul de molarizare este influențat direct prin diluarea soluțiilor. Viteza de molarizare depinde de numărul ciocnirilor ionilor de semn contrar, care se mișcă dezordonat în soluție și cum prin diluare densitatea ionilor scade pe unitatea de volum de soluție, scade și posibilitatea ciocnirilor. Deci prin diluarea soluției presiunea osmotică scade. Conform principiului lui Le Châtelier, gradul de disociere crește cu diluția, pentru că această creștere se opune scăderii presiunii osmotice.

De aceea, este indicat ca atunci cînd se arată gradul de disociere a electroliților să se menționeze și concentrația soluției la care s-a făcut evaluarea lui. De obicei se lucrează cu soluții de electroliți a căror concentrație este exprimată în normalități.

Prin diluarea soluției se produce și o variație a temperaturii. În general, atunci cînd disocierea este exotermă, orice ridicare de temperatură determină o scădere a gradului de disociere. Invers, cînd disocierea este endotermă, la ridicarea temperaturii se produce o creștere a gradului de disociere.

Tabelul VI

Gradul de disociere a unor electroliți, în funcție de concentrație

Electrolitul	Concentrația în normalități				
	0,1 n	0,05 n	0,01 n	0,005 n	0,001 n
HCl	92,0	94,4	97,2	98,1	99,0
KCl	86,0	88,9	94,1	95,6	97,9
$MgCl_2$	76,5	80,3	88,3	91,0	95,5
K_2SO_4	72,2	77,1	87,2	90,5	95,4
$MgSO_4$	44,9	50,6	66,9	74,0	87,3
CH_3COOH	1,4	1,9	4,2	6,0	12,4

Din datele cuprinse în tabelul VI rezultă că pentru aceeași concentrație (exprimată în normalități), diferiții electroliți sînt, în general, disociați în mod diferit.

Se constată că în cazul sărurilor, a căror moleculă este formată din ioni și în stare solidă, gradul de disociere este influențat într-o anumită măsură de valența ionilor. De exemplu, pentru sulfatul de magneziu, considerat în comparație cu clorura de potasiu, gradul de disociere este mult mai mic, deoarece molecula sulfatului de magneziu este formată din ioni bivalenți, între care se exercită forțe de atracție mult mai mari decît între ionii monovalenți din clorura de potasiu. B. V. Nekrasov („Curs de chimie generală" Editura tehnică, București, traducere din limba rusă 1955) dă un tabel deosebit de interesant privind gradul de disociere a cîtorva tipuri de electroliți.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de disociere (α) în soluții 0,1 n

Electrolitul	gradul de disociere (α)
$M^+ A^-$	0,8 —0,9
MA_2	0,7 —0,8
M_2A	0,7 —0,8
$M^{2+} A^{2-}$	0,35—0,45

Gradul de disociere (α) a unui electrolit poate fi cel mult 1; valoarea lui este de obicei mai mică.

Gradul de disociere înmulțit cu 100 exprimă procente de disociere: 100α.

De exemplu, cînd o substanță este disociată în ioni numai pe jumătate, gradul său de disociere este $\alpha = 0,5$, iar procente 50.

După gradul de disociere, electroliții au fost clasificați astfel:

1. **Electroliți tari,** care au gradul de disociere mai mare de 0,5, adică se disociază între 50 și 100%.

Din acest grup fac parte majoritatea sărurilor solubile, hidroxizii alcalini și alcalino-pămîntoși și unii acizi, ca: HCl, $HClO_4$, HBr, HJ, HNO_3, H_2SO_4 etc.

2. **Electroliți de tărie mijlocie,** cu gradul de disociere α cuprins între 0,03—0,5, adică electroliți care se disociază între 3 și 50%; de exemplu: HF, H_2SO_3, H_3PO_4, $(COOH)_2$ etc.

3. **Electroliți slabi,** care au gradul de disociere α mai mic de 0,03, adică se disociază mai puțin de 3%.

Din acest grup fac parte majoritatea acizilor și bazelor organice (CH_3COOH, C_5H_5N etc.), unele substanțe anorganice (H_2S, H_2CO_3, HCN, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, NH_4OH etc.).

În exprimarea gradului de disociere se consideră de obicei soluțiile normale sau decinormale.

Între electroliții tari și slabi există deosebiri fundamentale, ceea ce se va arăta mai departe.

Electroliții tari sînt substanțe ale căror molecule în stare solidă sînt formate din ioni sau moleculele lor sînt puternic polare, pe cînd cei slabi sînt substanțe ale căror molecule au o polaritate mică.

Din această cauză, electroliții tari se găsesc în soluții sub formă de ioni, pe cînd în soluțiile de electroliți slabi se găsesc și molecule nedisociate.

Gradul de disociere a electroliților tari determinat experimental nu este decît aparent, aceasta deoarece în soluțiile de electroliți tari intervin interacțiuni electrostatice între ioni. Din cauza concentrației mici, în soluțiile de electroliți slabi interacțiunile ionilor sînt slabe, ceea ce face ca valoarea gradului de disociere determinat experimental să coincidă cu cea reală.

Scanned with OKEN Scanner

LEGEA DILUȚIEI

Dacă se consideră un electrolit binar BA, disocierea lui se va produce după ecuația:

$$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$$

Considerîndu-se o singură moleculă-gram din electrolitul BA, care este un electrolit slab, o fracțiune α se va disocia în ioni prin dizolvare:

$$\begin{array}{ccccc} BA & \rightleftarrows & B^+ & + & A^- \\ 1-\alpha & & \alpha & & \alpha \end{array}$$

rămînînd fracțiunea $1-\alpha$ nedisociată.

Dacă se iau c molecule-gram de electrolit și se aplică legea acțiunii maselor la echilibru se obține:

$$K = \frac{[B^+]\cdot[A^-]}{[BA]}$$

și înlocuind concentrațiile $[B^+]$, $[A^-]$, $[BA]$ cu valorile lor se obține:

$$K = \frac{\alpha\cdot c\cdot\alpha\cdot c}{(1-\alpha)\,c} = \frac{\alpha^2\cdot c^2}{(1-\alpha)\,c}$$

Reducînd termenii asemenea se ajunge la relația:

$$K = \frac{\alpha^2\cdot c}{(1-\alpha)} \quad [1]$$

Ecuația aceasta exprimă legătura dintre gradul de disociere și constanta de disociere pentru o anumită temperatură și reprezintă *legea diluției a lui Ostwald*.

Întrucît concentrația este în raport invers proporțional cu volumul:

$$c = \frac{1}{v}$$

expresia devine:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} \quad [2]$$

---

[1] Pentru un electrolit format din mai mulți ioni, relația generală este:

$$K = \frac{\alpha^n\cdot c^{n-1}}{(1-\alpha)}$$

[2] Dar cum:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty}$$

se poate scrie:

$$K = \frac{\Lambda^2\cdot c}{\Lambda\infty(\Lambda\infty-\Lambda)}$$

„Conductibilitatea echivalentă a electroliților slabi variază, prin urmare, cu diluția, conform legii acțiunii maselor".

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece, pentru electroliții slabi α este mic, $(1-\alpha)$ poate fi considerat că are o valoare apropiată de unitate[1], adică $(1-\alpha)\sim 1$ și ecuația se poate scrie:

$$K = \alpha^2 \cdot c$$

de unde:

$$\alpha^2 = \frac{K}{c} \quad \text{și} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

sau:

$$K = \frac{\alpha^2}{v}$$

de unde:

$$\alpha^2 = K \cdot v \quad \text{și} \quad \alpha = \sqrt{K \cdot v}$$

Prin urmare, legea lui Ostwald se poate formula și în felul următor: „gradul de disociere a electrolitului variază invers proporțional cu rădăcina pătrată din concentrația lui moleculară sau direct proporțională cu diluția".

Legea lui Ostwald a fost verificată pentru un număr mare de acizi slabi și baze slabe.

Tabelul VIII

Valorile gradului de disociere a amoniacului pentru diferite concentrații, la 18°

Molaritatea	Λ	α	Constanta de disociere
0,3	1,752	0,007 35	$1{,}63 \cdot 10^{-5}$
0,1	3,103	0,013 02	$1{,}72 \cdot 10^{-5}$
0,03	5,66	0,023 8	$1{,}74 \cdot 10^{-5}$
0,01	9,66	0,040 5	$1{,}71 \cdot 10^{-5}$
0,0	238,00	1,000 0	—

Tabelul IX

Valorile gradului de disociere a acidului acetic pentru diferite concentrații, la 28°

Volumul (în litri) conținînd un mol	Λ	α	Constanta de disociere
13,57	6,086	0,015 7	$1{,}845 \cdot 10^{-5}$
54,28	12,09	0,031 18	$1{,}849 \cdot 10^{-5}$
217,1	23,81	0,061 41	$1{,}851 \cdot 10^{-5}$
864,4	46,13	0,119	$1{,}850 \cdot 10^{-5}$
3 474,0	86,71	0,223 6	$1{,}855 \cdot 10^{-5}$
6 948,0	116,8	0,301 3	$1{,}870 \cdot 10^{-5}$

[1] Se poate calcula și valoarea exactă a gradului de disociere. Considerînd:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\, v},$$

aceasta se poate scrie și sub forma unei ecuații de gradul al II-lea:

$$\alpha^2 = K.v. \; \alpha - K.v. = 0$$

Scoțînd valoarea pozitivă a lui α se obține:

$$\alpha = -\frac{K.v.}{2} + \sqrt{\frac{K^2.v^2}{4} + K.v.}$$

sau în funcție de concentrație:

$$\alpha = -\frac{K}{2c} + \sqrt{\frac{K^2}{4c^2} + \frac{K}{c}}$$

Scanned with OKEN Scanner

Legea diluției permite să se calculeze gradul de disociere a electrolitului slab pentru concentrații diferite, dacă se cunoaște constanta lui de disociere și, invers, se poate calcula constanta de disociere, dacă se cunoaște gradul de disociere și concentrația soluției.

De exemplu, se consideră acidul acetic care este un exemplu tipic de electrolit slab și care disociază după ecuația:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+$$

Într-o soluție $0{,}1n$, gradul de disociere a acidului acetic este $\alpha = 0{,}013\,2$.

Dacă se înlocuiesc aceste valori în expresia:

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

se obține:

$$K = \frac{(0{,}013\,2)^2 \cdot 0{,}1}{(1 - 0{,}013\,2)} = 0{,}000\,017\,6 = 1{,}76.10^{-5}$$

Într-o soluție de o concentrație $0{,}01n$, adică o soluție de 10 ori mai diluată decît prima, gradul de disociere a CH_3COOH este $\alpha = 0{,}041$.

În acest caz se obține:

$$K = \frac{(0{,}041)^2 \cdot 0{,}01}{(1 - 0{,}041)} = 0{,}000\,017\,5 = 1{,}75.10^{-5}$$

Din aceste două exemple se poate vedea că valorile obținute pentru constanta de disociere a acidului acetic, determinată în soluții de concentrații diferite, concordă foarte bine.

Aceste valori fac dovada că electrolitul slab (CH_3COOH) ascultă de legea maselor.

CONSTANTA DE DISOCIERE PENTRU ELECTROLIȚI POLIIONICI

După cum se știe, în soluție, acizii și bazele formate din mai mulți ioni disociază în trepte.

Un acid bibazic sau o bază biacidă are două trepte de disociere:

$$\begin{cases} H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^- \\ HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-} \end{cases} \quad \text{și} \quad \begin{cases} B(OH)_2 \rightleftarrows B(OH)^+ + HO^- \\ B(OH)^+ \rightleftarrows B^{2+} + HO^- \end{cases}$$

Un acid tribazic sau o bază triacidă are trei trepte de disociere:

$$\begin{cases} H_3A \rightleftarrows H^+ + H_2A^- \\ H_2A^- \rightleftarrows H^+ + HA^{2-} \\ HA^{2-} \rightleftarrows H^+ + A^{3-} \end{cases} \quad \text{și} \quad \begin{cases} B(OH)_3 \rightleftarrows B(OH)_2^+ + HO^- \\ B(OH)_2^+ \rightleftarrows B(OH)^{2+} + HO^- \\ B(OH)^{2+} \rightleftarrows B^{+3} + HO^- \end{cases}$$

Fiecărei trepte îi corespunde cîte o constantă.

Pentru un acid bibazic:

$$K_1 = \frac{[H^+]\,[HA^-]}{[H_2A]} \text{ și } K_2 = \frac{[H^+]\,[A^{2-}]}{[HA^-]}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru o bază biacidă:

$$K_1 = \frac{[HO^-][B(OH)^+]}{[B(OH)_2]} \text{ și } K_2 = \frac{[HO^-]\ [B^{2+}]}{[B(OH)^+]}$$

Pentru un acid tribazic:

$$K_1 = \frac{[H^+]\ [H_2A^-]}{[H_3A]},\ K_2 = \frac{[H^+]\ [HA^{2-}]}{[H_2A^-]} \text{ și } K_3 = \frac{[H^+]\ [A^{3-}]}{[HA^{2-}]}$$

Constanta totală este egală cu produsul constantelor de disociere în trepte:

$$K_{H_2A} = K_1 \cdot K_2$$
$$K_{H_3A} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$$

De exemplu, acidul fosforic are următoarele constante:

$$K_1 = 7{,}51 \cdot 10^{-3};\ K_2 = 6{,}23 \cdot 10^{-8};\ K_3 = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$$

Constanta totală este:

$$K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = (7{,}51 \cdot 10^{-3})\ (6{,}23 \cdot 10^{-8})\ (4{,}8 \cdot 10^{-13}) = 2{,}25 \cdot 10^{-22}$$

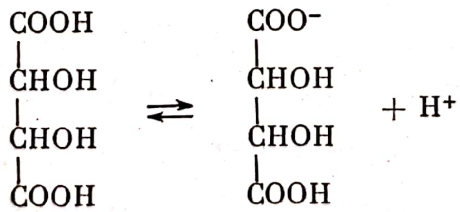
I. V. Tananaev și I. B. Mizețkaia (1948) au studiat disocierea în trepte a acidului sulfuric și au găsit, pentru diferite molarități, concentrațiile următoare în H^+, HSO_4^-, SO_4^{2-}:

	0,001 mol./l	0,05	1,00
% H^+	65,2	54,6	50,7
% HSO_4^-	4,4	31,5	47,8
% SO_4^{2-}	30,4	13,9	1,5

În cazul disocierii în trepte, prima ionizare are o valoare mult mai mare decît a doua, iar cea de a treia este foarte slabă. De exemplu: acidul fosforic corespunde la prima treaptă de disociere unui acid de tărie mijlocie, la a doua unui acid slab, iar la a treia unui acid foarte slab.

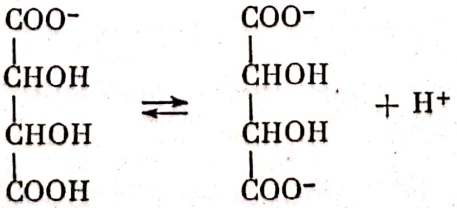
În cazul unor acizi polibazici, constantele de ionizare a diferitelor trepte au valori relativ apropiate, aceasta deoarece atomii de hidrogen ionizabili sînt legați de grupe separate spațial.

De exemplu:



$$K_1 = 1{,}04 \cdot 10^{-3}$$

și



$$K_2 = 4{,}55 \cdot 10^{-5}$$

Scanned with OKEN Scanner

Este însă de observat că se cunosc acizi, la care regulile de mai sus nu sînt respectate. Astfel, în cazul acidului boric, la cele trei trepte de disociere corespund constantele:

$$K_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}; \qquad K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}; \qquad K_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-14},$$

care nu sînt prea mult diferite, pe cînd în cazul acidului tetraboric, constantele corespunzătoare celor două trepte de disociere au valori foarte diferite:

$$K_1 = 10^{-4}; \qquad K_2 = 10^{-9}$$

Pentru bazele poliacide sînt valabile aceleași reguli. Astfel, hidroxidul mercuric are două trepte de disociere:

$$Hg(OH)_2 \rightleftarrows Hg(OH)^+ + HO^-$$
$$Hg(OH)^+ \rightleftarrows Hg^{2+} + HO^-$$

și constantele respective sînt:

$$K_1 = 7{,}0 \cdot 10^{-12}$$

și

$$K_2 = 2{,}0 \cdot 10^{-23}$$

În cazul hidroxidului de zinc $Zn(OH)_2$, cele două constante de disociere sînt:

$$K_1 = 4{,}4^-10^{-5}$$
$$K_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$$

Trebuie amintit faptul că sărurile nu disociază totdeauna în trepte, sau dacă acesta este cazul, disocierea în trepte este foarte puțin diferită. De exemplu:

$$FeCl_3 \rightleftarrows FeCl_2^+ + Cl^-$$
$$FeCl_2^+ \rightleftarrows FeCl^{2+} + Cl^-$$
$$FeCl^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Cl^-$$

și constantele respective sînt:

$$K_1 = 25; \qquad K_2 = 8 \cdot 10^{-1}; \qquad K_3 = 2 \cdot 10^{-1}$$

ELECTROLIȚI TARI

Electroliții tari se deosebesc de electroliții slabi, nu numai prin gradul de disociere, așa cum s-a arătat de către Arrhenius, ci există și alte deosebiri mai profunde.

Gradul de disociere a electroliților se poate determina, fie prin măsurarea conductibilității soluției, fie prin coborîrea punctului de congelare a soluției.

În cazul electroliților tari, se constată însă o lipsă de concordanță între valorile obținute prin cele două metode. Pentru electroliții slabi se obține aceeași valoare.

De asemenea, legea diluției a lui W. Ostwald nu se poate aplica electroliților tari.

Scanned with OKEN Scanner

Expresia legii diluției în funcție de conductibilitate este:

$$K = \frac{\Lambda_c^2 \cdot c}{\Lambda_\infty (\Lambda_\infty - \Lambda_c)}$$

Pentru soluții foarte diluate, Λ_c tinde să devină egal cu $\Lambda\infty$. În asemenea condiții Λ_c variază procentual foarte puțin, încît Λ_c^2 poate fi considerat constant.

Deci, pentru soluții foarte diluate, expresia legii diluției ar fi:

$$\Lambda_\infty - \Lambda_c = \text{const. } C.$$

Dar, măsurătorile de conductibilitate efectuate de Kohlrausch în soluții foarte diluate de electroliți tari arată că conductibilitatea moleculară a soluției nu scade liniar cu concentrația, ci cu rădăcina pătrată din concentrație (abatere de la legea diluției).

Așadar, variația conductibilității cu concentrația nu se datorește gradului de disociere, ci unui fenomen căruia nu i se aplică legea acțiunii maselor.

Tabelul X

Valorile K_c ale cîtorva electroliți binari tari, pentru diferite concentrații, la 18°

Conc. (în echival. gr/l).	HCl	KOH	KCl	$MgSO_4$
0,000 1	—	—	0,013	0,003 1
0,001	0,125	0,05	0,045	0,006 5
0,01	0,36	0,21	0,15	0,013 8
0,1	1,12	0,74	0,52	0,029
1	3,02	2,60	2,33	0,087

În soluții diluate, electroliții tari sînt practic complet disociați în ioni, iar variația conductibilității cu concentrația este determinată de mobilitatea ionilor.

Abateri asemănătoare s-au găsit și pentru presiunea osmotică, coborîrea punctului de solidificare, urcarea punctului de fierbere și micșorarea presiunii de vapori.

Disocierea completă a electroliților tari a putut fi dovedită experimental prin studiul proprietăților optice ale soluțiilor diluate (Brodski, Filippova etc.). Astfel, în spectrele de absorbție, respectiv în spectrul Raman al soluțiilor de electroliți tari, nu se observă linii de absorbție caracteristice moleculelor nedisociate. Activitatea optică, acțiunea catalitică a ionilor H^+ proveniți din acizii tari, este proporțională cu concentrația totală a electrolitului, așa că electrolitul este complet disociat.

Variația coeficientului molar de extincție cu concentrația demonstrează cu multă precizie disocierea completă a electroliților tari. Într-adevăr, coeficientul molar de extincție este independent de concentrație pentru electroliții tari, pe cînd pentru cei slabi el variază mult cu concentrația. Deci, în acest din urmă caz, gradul de disociere se micșorează.

Scanned with OKEN Scanner

Ca urmare a disocierii complete în soluțiile diluate de electroliți tari, ionii se găsesc în concentrație relativ mare, ceea ce face ca ei să exercite unii asupra altora forțe coulombiene de atracție și repulsie. Aceste forțe sînt cu atît mai mari, cu cît distanța dintre ioni este mai mică.

Forțele coulombiene de atracție și repulsie între ioni sînt așadar funcție de concentrație; totodată, mobilitatea ionilor fiind influențată de aceste forțe este influențată de concentrația soluțiilor.

Pentru anumite concentrații, în soluțiile de electroliți tari mobilitatea ionilor este determinată atît de concentrația ionilor electroliților tari respectivi, cît și de aceea a tuturor ionilor străini care se găsesc în soluție; ea este deci independentă de natura chimică a ionilor.

Rezultă că între cele două grupe de electroliți, slabi și tari, există următoarea deosebire: pentru electroliții slabi conductibilitatea molară variază cu concentrația, depinzînd astfel de natura chimică a electrolitului, pe cînd la electroliții tari conductibilitatea variază în primul rînd cu sarcina ionilor.

INTERACȚIUNEA IONILOR

Dacă se iau două soluții, una de neelectrolit și una de electrolit tare, între cele două soluții se constată o deosebire netă, în sensul că între moleculele de neelectrolit nu se produc interacțiuni (exceptînd momentul ciocnirii lor), pe cînd în soluția de electrolit tare se exercită forțe de atracție și repulsie.

Ca o primă consecință, moleculele de neelectrolit se răspîndesc uniform în volumul de soluție sub acțiunea agitației termice, pe cînd în cazul electrolitului tare repartiția ionilor nu este uniformă.

Ionii pozitivi sînt înconjurați de ioni cu sarcină contrară care parcă formează în jurul lor o atmosferă sferică. Aceasta constituie *norul ionic* sau *norul de sarcini*. Fiecare din ionii atmosferei ionice sînt — în același timp — centre de atracție pentru alți ioni de semn contrar. Aceasta înseamnă că atmosferele ionice se întrepătrund, soluțiile electroliților tari avînd o structură apropiată rețelelor cristaline ionice; atmosferele ionice sînt însă mult mai mobile.

O dată cu influențele reciproce ale ionilor se constată și influențe asupra moleculelor dizolvantului, respectiv și asupra proprietăților soluțiilor.

Anomaliile observate în soluțiile de electroliți tari au fost interpretate de diverși cercetători, printre care van Laar, Bjerrum, Milner, Ghooh, D.I. Mendeleev. Acesta din urmă a arătat în 1902 că proprietățile soluțiilor de electroliți nu pot fi explicate cu ajutorul teoriei disocierii parțiale.

Debye și Hückel (1923) au emis o teorie după care în soluțiile de electroliți tari trebuie să se ia în considerare interacțiunea ionilor. Atracția electrostatică dintre ioni influențează toate proprietățile soluțiilor de electroliți. Pentru simplificare, acești 2 fizicieni consideră că între ioni acționează forțe coulombiene (celelalte forțe intermoleculare sînt neglijate de ei). Ionii sînt considerați ca niște sarcini nepolarizabile, punctiforme, cu un cîmp electric avînd o simetrie sferică. De asemenea, ei consideră că electroliții sînt complet disociați, indiferent de concentrație (deci valabilitatea teoriei este totuși relativă).

În atmosfera ionică din jurul unui ion, densitatea electrică scade de la centru spre periferie.

Scanned with OKEN Scanner

Norul ionic este caracterizat prin raza lui și prin timpul de relaxare. Raza atmosferei ionice poate fi calculată după formula:

$$\frac{1}{x} = 1{,}988 \cdot 10^{-10} \sqrt{\frac{\varepsilon T}{\mu}}$$

în care:

ε = constanta dielectrică;

T = temperatura absolută;

μ = tăria ionică sau concentrația ională.

Tăria ionică (Lewis, 1922) reprezintă o măsură a intensității cîmpului electric care există în soluția unui electrolit. Ea este egală cu semisuma valorilor obținute prin înmulțirea concentrației (molarității sau molalității) fiecărui ion al soluției cu pătratul valenței.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2.$$

De exemplu, o soluție de KCl 0,01 m:

$$\mu = \frac{1}{2} (0{,}01\ z^2_K + 0{,}01\ z^2_{Cl}) = \frac{1}{2}(0{,}01 + 0{,}01) = 0{,}01$$

sau o soluție de $CaCl_2$ 0,01 m:

$$\mu = \frac{1}{2}(0{,}01\ z^2_{Ca} + 2 \cdot 0{,}01 \cdot z^2_{Cl}) = \frac{1}{2}(0{,}01 \cdot 4 + 0{,}02 \cdot 1) = 0{,}03.$$

În cazul electroliților slabi, concentrația ionică reală este produsul dintre molalitate și gradul de disociere.

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c \cdot z^2 \text{ (unii autori consideră valoarea dublă)}$$

Din expresia de mai sus se vede că cu cît tăria ionică este mai mică, raza norului este mai mare, și invers.

Considerînd constanta dielectrică a apei $\varepsilon = 78{,}6$ (la 25°), distanța caracteristică pentru soluții apoase este dată de relația:

$$\frac{1}{x} = \frac{3{,}04 \cdot 10^{-8}}{\sqrt{\mu}}.$$

Tabelul XI

Valorile razei atmosferei ionice (Å) în soluții apoase, la 25°

Conc. mol./l	Tipul de valență a electrolitului			
	1—1	1—2	2—2	1—3
10^{-4}	302,4	174,5	151,2	123,5
10^{-3}	95,6	55,2	47,8	39,0
10^{-2}	30,2	17,4	15,1	12,4
10^{-1}	9,6	5,5	4,8	3,9

Scanned with OKEN Scanner

Din tabelul XI rezultă, așa cum s-a arătat și mai înainte, că în soluții foarte diluate raza atmosferei ionice este mai mare.

Dacă ionii sînt puși în mișcare sub influența unui cîmp electric, atmosfera ionică suferă deformări permanente (ea se reface incontinuu). Timpul necesar refacerii atmosferei ionice constituie *timpul de relaxare* și este o mărime caracteristică.

Datorită desfacerii și refacerii norului ionic, mobilitatea ionilor se micșorează și mai mult (mobilitatea ionilor este micșorată și de frecările între ionii în mișcare inversă sub influența unui cîmp electric = *efect electroforetic*).

Efectul electroforetic și de relaxare constituie *efectul Debye*. El este cu atît mai mare, cu cît sarcina ionică este mai mare și cu cît ionii sînt mai apropiați (respectiv cu cît concentrația este mai mare).

Din cauza acestor factori, măsurătorile făcute asupra conductibilității soluțiilor de electroliți tari nu corespund unei disocieri totale, sau mai bine zis ionii rezultați prin disocierea completă a electroliților tari nu participă în totalitate la reacțiile chimice.

În concluzie, legea acțiunii maselor aplicată la disocierea electroliților (legea diluției) nu este valabilă decît pentru electroliții slabi. Această lege este valabilă numai pentru sistemele în care acțiunea interionică este extrem de redusă sau nulă.

ACTIVITATEA IONILOR

Pentru a face aplicabilă legea acțiunii maselor la soluții de electroliți de o anumită concentrație, G.N. Lewis (1908) a introdus noțiunea de *activitate*.

Activitatea, notată cu litera a, reprezintă tocmai partea din numărul total de ioni care are posibilitatea de a reacționa, adică este concentrația efectivă care se manifestă în echilibrele chimice. Această noțiune reflectă atît disocierea electrolitului cît și interacțiunile ionilor, precum și alte efecte.

Activitatea este proporțională cu concentrația:

$$a = f \cdot c$$

în care: f = coeficientul de activitate.

Coeficientul de activitate este un factor, care înmulțit cu concentrația unui ion dă *concentrația efectivă* sau *activitatea ionului*. Acest coeficient este o mărime care reflectă global toate interacțiunile cîmpurilor de forțe care au loc în sistemul considerat. De aceea, sensul fizic al coeficientului de activitate nu poate fi interpretat univoc și el rămîne un factor în esență empiric (care pentru electroliții tari înlocuiește în oarecare măsură gradul de disociere din teoria clasică).

Coeficienții de activitate sînt în general mai mici decît unitatea, devenind egali cu unitatea în soluții la diluție infinită, adică în soluții în care concentrația $c = 0$. Valoarea coeficientului de activitate a unei substanțe dizolvate depinde de concentrația soluției, de compoziția globală a acesteia, de sarcină, de temperatură etc.

Scanned with OKEN Scanner

În soluțiile diluate de neelectroliți, factorul de activitate fiind necunoscut, se admite convențional că activitatea este egală cu concentrația.

Valorile coeficienților de activitate ai ionilor nu pot fi determinate direct; experimental se pot determina numai activitățile moleculelor nedisociate sau activitățile medii ale combinațiilor complet disociate, respectiv și coeficienții de activitate corespunzători [1].

În soluții foarte diluate, coeficienții de activitate pot fi calculați cu ajutorul expresiei (Debye și Hückel):

$$\log f = -0{,}5\, z^2 \sqrt{\frac{\mu}{1+\sqrt{\mu}}}$$

în care z = sarcina ionului;

μ = tăria ionică a soluției.

Trebuie subliniat faptul că valorile obținute folosind această formulă sînt exacte pentru soluțiile a căror tărie ionică nu depășește 0,01.

Pentru soluțiile a căror tărie ionică $\mu > 0{,}01$, relația lui Debye și Hückel nu poate fi folosită, deoarece intervin și alți factori de care nu se ține seama în relația de mai sus (polarizare, forțe de repulsie etc).

În cazul soluțiilor a căror tărie ionică este mai mică de cît 10^{-4}, coeficienții de activitate a ionilor au valori apropiate de unitate.

Tabelul XII

Coeficienții medii ai ionilor cu sarcini diferite pentru tării ionice (după B.P. Nedeinskii)

Tăria ionică μ	Coeficienți de activitate			
	ioni monovalenți	ioni bivalenți	ioni trivalenți	ioni tetravalenți
0	1	1	1	1
10^{-4}	0,99	0,95	0,90	0,83
2.10^{-4}	0,98	0,94	0,87	0,77
5.10^{-4}	0,97	0,90	0,80	0,67
10^{-3}	0,96	0,86	0,76	0,56
2.10^{-3}	0,95	0,81	0,64	0,45
5.10^{-3}	0,92	0,72	0,51	0,30
10^{-2}	0,89	0,63	0,39	0,19
2.10^{-2}	0,87	0,57	0,28	0,12
5.10^{-2}	0,81	0,44	0,15	0,04
10^{-1}	0,78	0,33	0,08	0,01
2.10^{-1}	0,70	0,24	0,04	0,003
3.10^{-1}	0,66	—	—	—
5.10^{-1}	0,62	—	—	—

[1] În mod obișnuit se folosesc coeficienții de activitate medii, care în cazul electroliților binari au valoarea:

$$f = \sqrt{f^+ \cdot f^-}$$

f^+ = coeficientul de activitate a cationului și f^- a anionului.

Scanned with OKEN Scanner

DISOCIEREA ELECTROLITICĂ A APEI

Apa comună prezintă o conductibilitate relativ destul de mare, ca urmare a impurităților pe care le conține (săruri minerale, bioxid de carbon etc.).

Prin purificarea apei comune (prin distilare), conductibilitatea ei scade treptat, pînă cînd se ajunge la o valoare limită, sub care nu mai scade. Această conductibilitate reprezintă conductibilitatea electrică a apei pure.

Kohlrausch și Heydweiller (1894) au arătat pentru prima dată că apa pură este un electrolit foarte slab, disociind în ioni într-o proporție foarte redusă. După distilări repetate, cei doi cercetători au obținut o cantitate de cîțiva mililitri de apă foarte pură (puritatea însă nu s-a conservat decît scurt timp), asupra căreia au determinat conductibilitatea. Mai tîrziu (1936), Thiessen și Hermann, imaginînd un dispozitiv simplu de cuarț, au reușit să obțină cantități mai mari de apă, de cea mai mare puritate (la 25°, $\Lambda = 6 \cdot 10^{-8}$, pînă la $6 \cdot 10^{-8}$ mho cm^{-1}).

Această conductibilitate se datorește faptului că apa, comportîndu-se ca un electrolit (foarte slab), disociază în ioni după ecuația:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^- \qquad (1)$$

Așa cum s-a mai arătat, ionii H^+ nu pot sta liberi, ei combinîndu-se cu apa pentru a forma ioni de hidroniu H_3O^+. Ecuația de disociere a apei este așadar:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (2)$$

Fiind un electrolit slab, la echilibrul de disociere se poate aplica legea acțiunii maselor. Pentru ecuația (1) se obține:

$$K = \frac{[H^+]\,[HO^-]}{[H_2O]} \qquad (3)$$

Iar pentru ecuația (2) se obține:

$$K = \frac{[H_3O^+]\,[HO^-]}{[H_2O]^2} \qquad (4)$$

Ținîndu-se seama de coeficienții de activitate ai ionilor H_3O^+ și HO^- și ai moleculelor de apă, constanta de disociere se poate scrie:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-}}{a^2_{H_2O}} = \frac{[H_3O^+ \cdot f_{H_3O^+}]\;[HO^- \cdot f_{HO^-}]}{[H_2O]^2 \cdot f^2_{H_2O}} \qquad (5)$$

Concentrația moleculelor de apă nedisociate nu se modifică apreciabil, putînd fi considerată ca o valoare constantă (din 555 000 000 de molecule de apă numai una singură este disociată).

Trecîndu-se valorile de la numitor din relațiile (3), (4) și (5) în primul membru, se obține:

$$K \cdot [H_2O] = [H^+]\,[HO^-] \qquad (6)$$

$$K \cdot [H_2O]^2 = [H_3O^+]\,[HO^-] \qquad (7)$$

$$K_a \cdot [H_2O]^2 \cdot f^2_{H_2O} = [H_3O^+ \cdot f_{H_3O^+}]\,[HO^- \cdot f_{HO^-}] \qquad (8)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dar membrii întîi ai acestor relații conțin valori constante, deci produsul respectiv reprezintă tot o valoare constantă.

Notîndu-se cu K_{H_2O}, respectiv cu K_{aH_2O}, se obține:

$$K_{H_2O} = [H^+][HO^-] \tag{9}$$

$$K_{H_2O} = [H_3O^+]\ [HO^-] \tag{10}$$

$$K_{aH_2O} = a_{H_3O^+} \cdot a_{HO^-} \tag{11}$$

sau $$K_{aH_2O} = [H_3O^+ \cdot f_{H_3O^+}]\,[HO^- \cdot f_{HO^-}] = [H_3O^+]\,[HO^-] \cdot f^2$$

În absența ionilor străini, în apa pură tăria ionică este practic egală cu zero; deci, coeficienții de activitate ai ionilor H^+ și HO^- sînt egali cu unitatea ($f_{H_3O^+} = f_{HO^-} = 1$), iar activitățile devin și ele egale cu unitatea. Deci, relațiile (10) și (11) se pot scrie:

$$K_{H_2O} = [H_3O^+][HO^-] \tag{10}$$

și dacă se neglijează hidratarea protonului, se obține ecuația clasică:

$$K_{H_2O} = [H^+]\ [HO^-] \tag{9}$$

Aceste ecuații sînt expresia matematică a *produsului ionic al apei*.

Produsul ionic al apei se poate defini ca fiind produsul concentrațiilor ionilor H^+ (H_3O^+) și HO^-, la o anumită temperatură.

Mărimea constantei de ionizare a apei se poate calcula ținînd seama de gradul de disociere a apei (care este foarte mic; de exemplu la 25° este $1{,}8 \cdot 10^{-9}$). După cum se știe, pentru electroliții slabi:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty} \tag{12}$$

Conductibilitatea echivalentă Λ se poate determina experimental pentru o anumită temperatură; conductibilitatea limită $\Lambda\infty$ se poate obține din mobilitățile ionilor H^+ și HO^- pentru aceeași temperatură:

$$\Lambda\infty = l_{HO^-} + l_{H^+} \tag{13}$$

De asemenea, considerîndu-se că 1 ml apă conține 0,055 5 molecule-gram, $\Lambda = \frac{x}{0{,}055\,5}$

(Valoarea 0,055 5 se obține prin raportarea greutății de 1 g apă la greutatea moleculară 18,016.)

Tabelul XIII

Conductibilitatea apei pure (H), gradul de disociere α, constanta de disociere $K_{apă}$, produsul ionic K_{H_2O} și concentrațiile H^+ și HO^- la diferite temperaturi

t°	$\frac{H}{mho\ cm^{-1}}$	α	$K_{apă}$	K_{H_2O}	$[H^+]$ sau $[HO^-]$
0°	$1{,}10^{-8}$	$0{,}5 \cdot 10^{-9}$	$0{,}14 \cdot 10^{-16}$	$0{,}70 \cdot 10^{-15}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
18°	3,8	1,4	1,1	$0{,}61 \cdot 10^{-14}$	$7{,}8 \cdot 10^{-8}$
25°	6,0	1,8	1,0	1,0	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
50°	17	4,2	9,8	5,4	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, pentru temperatura de 18° se obțin valorile:

$$\Lambda = \frac{3{,}8 \cdot 10^{-8}}{0{,}055\ 5} = 6{,}84 \cdot 10^{-7} \text{ mho cm}^{-2}$$

$$\Lambda\infty = 314{,}5 + 1{,}74 = 488{,}5 \text{ mho cm}^{-2},$$

de unde:

$$\alpha = \frac{6{,}84 \cdot 10^{-7}}{488{,}5} = 1{,}4 \cdot 10^{-9}$$

Cunoscîndu-se valoarea gradului de disociere și știindu-se că într-un litru de apă se găsesc 55,5 molecule-gram de apă

$\left(\frac{1\,000}{18{,}016} = 55{,}5\right)$, legea diluției devine:

$$K_a = \frac{\alpha^2 \cdot c}{(1 - \alpha)} = \frac{(1{,}4 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55{,}5}{1} = 1{,}1 \cdot 10^{-16} \qquad (14)$$

Mărirea constantei de disociere a apei este foarte mică în comparație cu a electroliților, ceea ce determină să se neglijeze disocierea apei în numeroase fenomene la care apa este prezentă. Valoarea produsului ionic al apei se poate determina experimental [1] folosind mai multe metode și anume:

— pile de concentrație (cu ioni de hidrogen);
— prin măsurarea conductibilității apei pure;
— prin studiul echilibrelor hidrolitice;
— prin determinarea acțiunii catalitice a ionilor H^+ sau HO^- (metoda Wijs).

Cea mai expeditivă și totodată cea mai precisă metodă este cea în care se folosesc pilele de concentrație.

Tabelul XIV

Valorile produsului ionic al apei

Metoda de determinare	Temperatura la care s-a făcut determinarea			
	0°	18°	25°	50°
Conductivitatea apei	$0{,}12 \cdot 10^{-14}$	$0{,}61 \cdot 10^{-14}$	$1{,}1 \cdot 10^{-14}$	$5{,}96 \cdot 10^{-14}$
Din f.e.m.a. pilei Pt/H_2 (NaOH sol. + NaCl, AgCl) Ag	$0{,}1133 \cdot 10^{-14}$	$0{,}68 \cdot 10^{-14}$	$1{,}008 \cdot 10^{-14}$	—
Echilibrul hidrolitic	$0{,}09 \cdot 10^{-14}$	$0{,}5 \cdot 10^{-14}$	$1{,}0 \cdot 10^{-14}$	$5{,}3 \cdot 10^{-14}$
Metoda Wijs	—	—	$1{,}4 \cdot 10^{-14}$	—

În locul constantei de disociere a apei, în calculele practice se folosește produsul ionic.

După cum se poate vedea din compararea expresiei (10) cu (4), produsul ionic al apei diferă de constanta de disociere prin concentrația molecu-

[1] Valoarea produsului ionic al apei se poate calcula din căldurile de formare standard și din entropiile standard corespunzătoare.

Scanned with OKEN Scanner

lelor de apă nedisociate, concentrație care este aproape aceeași pentru un interval de temperatură foarte mare.

$$\text{Cum } K_{H_2O} = K_a \cdot [H_2O]$$

înlocuind valoarea lui $K_a = 1{,}1 \cdot 10^{-16}$ și a lui

$[H_2O] = 55{,}5$ mol/l se obține:

$K_{H_2O} = 1{,}1 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}5 = 0{,}61 \cdot 10^{-14}$ (pentru temperatura de 18°).

Așadar, produsul ionic al apei este mai mare de 55,5 ori decît constanta de disociere a apei.

Valoarea produsului ionic al apei crește cu temperatura, disocierea apei fiind un fenomen endoterm [1].

Din valoarea produsului ionic al apei se constată că în apa pură concentrația ionilor H^+ este egală cu concentrația ionilor HO^-.

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[HO^-]$$

$$[H^+] =]HO^-]$$

În condiții obișnuite (la 22°), $[H^+] = 10^{-7} = [HO^-]$; deci, pentru concentrație $[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$, orice soluție este neutră.

Din relațiile (6) și (9) se poate scrie:

$$K_{H_2O} = [H^+]^2 = [HO^-]^2,$$

de unde:

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}}$$

și

$$[HO^-] = \sqrt{K_{H_2O}}$$

Soluțiile care au o concentrație în ioni H^+ mai mare decît K_{H_2O} sînt acide, iar cele care au o concentrație mai mică decît K_{H_2O} sînt bazice (vezi și *pH*).

---

[1] Căldura de reacție Qv se poate determina cu ajutorul ecuației lui van't Hoff

$$\frac{d \cdot h \cdot K_c}{d \cdot T} = \frac{Qv}{R \cdot T^2}$$

ACIZI, BAZE

În chimia anorganică se disting 5 mari clase de combinații: hidruri, oxizi, acizi, baze, săruri, dar nu se pot trage linii despărțitoare nete între aceste clase, mai ales dacă se ține seama de noile teorii.

Spre deosebire de hidruri, oxizi și săruri, concepțiile despre acizi și baze au evoluat mai mult în decursul timpului, în strînsă legătură cu progresele științei în domeniul structurii materiei.

În cele ce urmează se trec în revistă teoriile emise.

În timpurile vechi, acizii au fost considerați în funcție de anumite însușiri, ca de exemplu gustul lor (acru), acțiunea asupra metalelor și asupra indicatorilor.

Bazele au fost considerate, de asemenea, după gustul lor (leșietic), după capacitatea de a neutraliza acizii, precum și după acțiunea lor.

Astfel, în secolul al XVI-lea, van Helmont a definit alcalii asemănîndu-i cu amoniacul, iar Boyle a definit acizii ca substanțe înzestrate cu un gust picant particular și care acționează ca dizolvanți asupra multor săruri, multor substanțe insolubile în apă și asupra metalelor, avînd și proprietatea de a face să vireze în roșu culoarea albastră a florilor.

Prima teorie bazată pe *compoziția substanțelor* a fost a lui L. Lavoisier (sfîrșitul secolului al XVIII-lea), care lega noțiunea de acid de conținutul în oxigen al substanței. După Lavoisier, oxigenul intră în compoziția oricărui acid, el determină caracterul acid. S-a observat însă ulterior că apariția funcției acide nu depinde neapărat de oxigen, căci numeroase substanțe, deși conțin oxigen, nu posedă proprietăți acide, ci uneori, dimpotrivă, sînt înzestrate cu proprietăți bazice, de exemplu oxizii metalici.

Către începutul secolului al XIX-lea s-a dovedit experimental că oxigenul nu reprezintă o parte esențială a acidului.

Astfel, în 1789 Berthollet a arătat că HCN și H_2S sînt acizi, deși nu conțin oxigen în moleculă.

Între 1808 și 1811, G. Lussac, Thénard și Davy, stabilind compoziția acidului clorhidric, au dovedit netemeinicia concepției lui Lavoisier despre acizi.

A apărut atunci *teoria hidrogenică* a acizilor, propusă de Davy și Dulong și dezvoltată de Liebig.

Progresele în domeniul chimiei organice au permis cunoașterea proprietăților speciale ale hidrogenului și, totodată, definirea bazelor în funcție de prezența grupării OH în moleculă.

Scanned with OKEN Scanner

În lumina teoriei hidrogenice, orice acid conține în molecula lui unul sau mai mulți atomi de hidrogen, elementul hidrogen fiind generatorul funcției acide.

După ce S. Arrhenius a emis teoria asupra disocierii electrolitice, Ostwald (1894) a formulat teoria ionică a acizilor și bazelor, cunoscută sub numele de *teoria ionică clasică*.

În această teorie, acizii sînt definiți ca substanțe care în soluție apoasă se disociază în ioni H^+, iar bazele ca substanțe care prin disociere pun în libertate ioni HO^-:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$BOH \rightleftarrows HO^- + B^+$$

Teoria lui Ostwald a căutat să explice și funcția bazică a amoniacului și a aminelor, prin legarea la azot a ionilor de hidrogen ai apei:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

Tot prin această teorie s-au definit sărurile ca substanțe care rezultă din combinarea unui acid cu o bază, adică s-a definit fenomenul de neutralizare.

În soluții diluate, acizii și bazele tari disociază practic total.

Acizii slabi și bazele slabe sînt incomplet ionizate, la echilibrul de disociere putîndu-se aplica legea acțiunii maselor. De exemplu:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

$$K_a = \frac{[H^+]\ [A^-]}{[HA]}$$

$$BOH \rightleftarrows B^+ + HO^-$$

$$K_b = \frac{[B^+]\ [HO^-]}{[BOH]}$$

Folosindu-se în locul concentrațiilor activitățile, se obțin valorile respective:

$$K'_a = \frac{a_{H^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

și

$$K'_b = \frac{a_{B^+} \cdot a_{HO^-}}{a_{BOH}}$$

Valorile K_a și K_b sînt cu atît mai mari, cu cît acidul, respectiv baza, se disociază mai puternic. K_a și K_b măsoară „forța" acidului, respectiv a bazei, constantele fiind funcție de temperatură.

Căldura de ionizare Q este dată de relația:

$$Q = -R.T^2 \cdot \frac{d}{d \cdot t} \cdot \ln K$$

Scanned with OKEN Scanner

Forța unui electrolit (acid sau bază) se poate deduce din conductibilitatea echivalentă Λ a soluției. Știind că $\alpha = \frac{\Lambda c}{\Lambda \infty}$ și folosind legea diluției a lui Ostwald se obține:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\Lambda c^2 \cdot c}{\Lambda \infty (\Lambda \infty - \Lambda c)}$$

Mai tîrziu, prin această teorie ionică a acizilor și bazelor s-a căutat să se explice și funcția bazică a NH_3 și a aminelor, prin coordinarea la azot a protonilor dizolvantului (apei) și recombinarea parțială cu ionii HO^-.

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$
$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$
$$NR_3 + H^+ \rightleftarrows NR_3H^+$$
$$NR_3H^+ + HO^- \rightleftarrows NR_3HOH$$

Deși conține o serie de imperfecțiuni, teoria ionică este folosită și astăzi, calculele termodinamice fiind corecte.

Prin teoria aceasta, definirea noțiunilor de acid și bază se face în funcție de soluția lor apoasă, fără să se țină seama de însușirile substanțelor ca atare.

De asemenea, nu se dă nici o explicație pentru unele substanțe (de exemplu NH_3, amine, CO_2, SO_2) care se comportă ca baze sau acizi fără a conține în molecula lor ioni HO^- sau H^+.

Se vede de aici o supraestimare a soluțiilor apoase, respectiv a dizolvantului (apa), precum și faptul că produșii de ionizare ai apei, respectiv ionii H^+ și HO^-, sînt cei care determină noțiunile de acid și de bază.

Pe baza cercetărilor făcute cu privire la starea ionilor în soluție, proprietățile acide nu se mai atribuie astăzi ionului H^+, ci ionului de hidrogen hidratat H_3O^+ (hidroniu sau oxoniu).

Ulterior s-au studiat și alți solvenți[1].

Diferiți cercetători folosind solvenți neapoși, ca amoniac, lichid fosgen, bioxid de sulf etc., *au emis teoria solvosistemelor (teoria sistemelor de solvenți).*

Astfel, Franklin (1905), sprijinindu-se pe lucrările sale în care a folosit drept dizolvant amoniacul lichid, a propus teoria amonosistemelor (literatura citează pe savantul rus I.K. Lisenko, care a emis o teorie asemănătoare).

---

[1] Se precizează aici o serie de termeni care se folosesc în cele ce urmează: substanțele care prin disciere pun în libertate ioni de H^+ se numesc substanțe *protogenice (disprotide)*, iar substanțele care pot lega ioni de hidrogen, *protofilice (emprotide)*.

Substanțele care posedă ambele proprietăți, de a ceda și de a capta ioni de H^+, se numesc *amfiprotolitice* sau *protolitice*.

Ionii care se formează prin legarea unui proton la o moleculă de dizolvant se numesc ioni *lioniu* (ex. H_3O^+), iar anionii care se formează prin cedarea unui proton de către o moleculă de dizolvant se numesc *liat* (ex. HO^-).

Disocierea dizolvanților puri constituie reacții de *autoprotoliză*.

Solvenții care nu au capacitatea nici de a primi și nici de a ceda protoni se numesc *aprotici* (de exemplu benzen, clorbenzen etc.).

Scanned with OKEN Scanner

El a găsit că reacțiile care au loc în mediu amoniacal sînt perfect analoge reacțiilor care se produc în soluțiile apoase.

Ca și apa, amoniacul este un solvent slab ionizat, după schema:

$$2\ NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-,$$

ionii NH_4^+ și NH_2^- (amid) putînd fi comparați cu ionii H_3O^+ și HO^- ai apei.

Soluțiile de amiduri metalice (KNH_2 de exemplu) în amoniac lichid au însușirile caracteristice unei soluții puternic bazice: conductibilitate mare, reacție alcalină la fenolftaleină și neutralizează acizii.

Sărurile de amoniu acționează în amoniac lichid ca acizi, neutralizînd soluțiile amidelor metalice (care sînt baze puternice), formînd săruri și molecule de solvent.

Prin dizolvarea acidului clorhidric se formează ionii pozitivi ai solventului (ionii de NH_4^+) rezultați prin reacția de disociere a solventului:

$$\underset{\text{acid}}{HCl} + \underset{\text{solvent}}{NH_3} \rightleftharpoons \underset{\text{produs de adiție}}{NH_4Cl} \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

În mod asemănător, la dizolvarea bazelor în solvenți se produce mărirea ionilor negativi ai solventului (respectiv NH_2^- pentru NH_3 lichid).

Aceasta reprezintă baza teoriei sistemelor de solvenți conform căreia acidul în soluție este substanța care formează aceiași ioni pozitivi ca și solventul, iar baza este substanța care formează aceiași ioni negativi ca și solventul.

Considerîndu-se 2 soluții, una în apă și alta în amoniac lichid, și dizolvînd un acid (de exemplu HCl și NH_4Cl) și o bază (de exemplu NaOH, respectiv $NaNH_2$), NH_4Cl reprezintă amonoacidul, $(H_3O)Cl$ acvoacidul, $NaNH_2$ amonobaza și NaOH acvobaza.

Analogia dintre soluțiile apoase și soluțiile în amoniac lichid apare deosebit de clară dacă se consideră reacțiile de neutralizare, solvoliză etc.

Astfel, neutralizarea în cei 2 dizolvanți (apa și amoniacul) se petrece astfel:

$$H_3OCl + NaOH \longrightarrow NaCl + 2\ H_2O$$

$$\underset{\text{acid}}{NH_4Cl} + \underset{\text{bază}}{NaNH_2} \longrightarrow \underset{\text{sare}}{NaCl} + \underset{\text{solvent}}{2\ NH_3}$$

În mod asemănător, solvoliza (care în cazul apei poartă numele de hidroliză, iar în cazul amoniacului amonoliză) poate fi reprezentată pentru $PbCl_2$ și $HgCl_2$ astfel:

$$PbCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Pb\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl$$

$$HgCl_2 + NH_3 \rightleftharpoons Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + HCl$$

În lumina acestei teorii se poate afirma că orice dizolvant care este capabil să disocieze, prin autoprotoliză, constituie un sistem caracteristic de acid și bază.

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta înseamnă că atît solvenții care conțin hidrogen în molecula lor, cît și cei care nu conțin hidrogen, constituie sisteme acido-bazice.

Astfel:

$$2\ \underset{\text{lichid}}{SO_2} \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}$$

și

$$\underset{\text{lichid}}{COCl_2} \rightleftarrows COCl^+ + Cl^-$$

Substanțele care prin dizolvare în $COCl_2$ măresc concentrația în ioni $COCl^+$ sînt acizi, iar cele care măresc concentrația ionilor Cl^- sînt baze.

Astfel, clorura de aluminiu este un acid în mediu de fosgen lichid, deoarece mărește concentrația cationilor $COCl^+$, iar HCl, NaCl, $CaCl_2$ se comportă ca baze, neutralizînd $AlCl_3$.

$$AlCl_3 + COCl_2 \rightleftarrows COCl^+ + [AlCl_4]^-$$

Teoria solvosistemelor a suferit ușoare modificări. Astfel Smith definește acidul ca o substanță care primește o pereche de electroni de la solvent, iar baza ca o substanță care cedează o pereche de electroni solventului.

Teoria solvosistemelor reprezintă un progres în ceea ce privește interpretarea noțiunilor de acid și bază. Prin ea se recunoaște posibilitatea existenței reacțiilor tipic acido-bazice în solvenți neapoși, dar prezintă inconvenientul că limitează reacțiile acido-bazice la solvenții ionizabili.

Tot ca un progres realizat prin această teorie este extinderea termenului de acid și la substanțe care nu conțin hidrogen în molecula lor.

Totuși, această teorie leagă noțiunile de acid și bază de solvenți și nu de substanțele ca atare și totodată supraapreciază rolul ionizării ca o condiție esențială pentru efectuarea unei reacții acido-bazice. În această teorie apar numeroase sisteme acido-bazice complicate, corespunzătoare solvenților separați.

Lucrările lui Hantzsch privind puterea acizilor în solvenți apoși și neapoși și acțiunea lor asupra indicatorilor au impulsionat noi cercetări în domeniul acizilor.

Bazați pe rezultatele cercetărilor lui Hantzsch, Brönsted și T.M. Lowry, independent unul de altul, au propus în anul 1923 o nouă teorie pentru acizi și baze.

Brönsted a căutat să mențină din teoria lui S. Arrhenius tot ceea ce era incontestabil valoros și totodată să completeze lipsurile teoriei ionice a acizilor și bazelor. El a căutat să extindă domeniul reacțiilor acido-bazice și la alte medii decît apa.

Această teorie poartă numele de *teoria protonică* („teoria protolitică").

Conform acestei teorii, acidul este substanța capabilă să cedeze unul sau mai mulți protoni altei substanțe, iar baza o substanță capabilă să primească unul sau mai mulți protoni de la acid.

Acizii sau bazele pot fi molecule (neutre) sau ioni.

Exemple de acizi:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-}$$

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Deci, aciditatea sau bazicitatea sînt însuşiri ale moleculelor sau ionilor şi nu ale soluţiilor lor.

Conform noii definiţii a acizilor şi bazelor, se includ în grupa acizilor toţi acizii din teoria lui Arrhenius, la care se adaugă şi multe alte substanţe care se comportă ca acizi.

Totodată se explică mai bine funcţia bazică a amoniacului, a bazelor azotate etc., independent de apă, dar în prezenţa unui acid.

Fenomenul de trecere a protonului de la acid la bază constituie fenomenul de neutralizare, care în noua terorie nu mai depinde de solvent.

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$
$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$
$$HSO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2SO_3$$

Cînd un acid cedează un proton, el îşi pierde însuşirea esenţială, restul moleculei acidului devenind bază, deoarece poate lega un proton:

$$\underset{\text{acid}}{HA} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{bază}}{A^-}$$

Se stabileşte, aşadar, o relaţie acido-bazică între acidul HA şi baza A^-.

Prin urmare, fiecărui acid îi corespunde o bază formată în urma cedării protonului şi fiecărei baze îi corespunde un acid format prin legarea protonului.

Dacă acidul este puternic, disocierea sa protonică este mare, iar baza corespunzătoare este o bază slabă, ea legînd protonii numai într-o proporţie foarte redusă. Aceasta înseamnă că echilibrul

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

este deplasat puternic spre dreapta.

Invers, cînd acidul este slab, disocierea sa protonică fiind mică, baza corespunzătoare este puternică, ea legînd ionii H^+ într-o proporţie mare, echilibrul fiind deplasat spre stînga.

Apa se comportă ca un acid, deoarece prin disociere poate pune în libertate un proton:

$$\underset{\text{acid}}{H_2O} \rightleftarrows H^+ + \underset{\text{bază}}{HO^-}$$

dar apa se poate comporta şi ca bază, primind un proton:

$$\underset{\text{bază}}{H_2O} + H^+ \rightleftarrows \underset{\text{acid}}{H_3O^+}$$

deci apa este o combinaţie *amfoteră*, un *amfiprotolit* (amfiprotic).

Aşadar, din clasa acizilor fac parte acizii din teoria lui Arrhenius, precum şi numeroase alte substanţe, molecule sau ioni.

Ionii Fe^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+} sînt acizi de tărie mijlocie; ionii K^+, Ba^{2+} sînt neutri.

Din clasa bazelor fac parte şi anionii, al căror caracter bazic este cu atît mai puternic, cu cît acizii din care provin sînt mai slabi.

De exemplu: HO^-, HS^- sînt baze tari, CH_3COO^-, HSO_3^- $H_2PO_4^-$, sînt baze slabe, iar NO_3^-, ClO_4^-, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-} sînt baze foarte slabe sau chiar substanţe neutre.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste exemple demonstrează funcţiile acidă, bazică sau neutră pentru o serie de molecule. De exemplu, soluţia de clorură de sodiu, formată din componenţi neutri (NaCl, Na^+ şi Cl^- ambii hidrataţi) este neutră. Soluţiile de clorură ferică, clorură de bismut etc. sînt acide, deoarece ionii Bi^{3+}, Fe^{3+}, care sînt acizi, se găsesc asociaţi cu ionul Cl^-, neutru din punctul de vedere al teoriei lui Brönsted.

La fel, NaCN, Na_2S în soluţie sînt baze, pentru că numai ionii CN^- şi S_2^- prezintă caracter bazic, ionii Na^+ fiind neutri.

În teoria lui Brönsted, noţiunea de substanţă amfoteră capătă o valoare deosebită.

Astfel, toţi anionii hidrogenaţi se pot comporta, atît ca acizi, cît şi ca baze. De exemplu, în reacţia:

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-}$$

ionul HSO_3^- funcţionează ca acid, iar în reacţia:

$$HSO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2SO_3$$

funcţionează ca bază.

La fel, NH_3 poate forma baza NH_2^- sau acidul NH_4^+, fiind o substanţă amfoteră:

$$NH_3 + H^+ \rightleftarrows NH_4^+$$

$$NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + H^+$$

De asemenea, ionul $H_2PO_4^-$:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+$$

$$H_2PO_4^- + H^+ \rightleftarrows H_3PO_4$$

Caracterul amfoter poate fi explicat şi printr-un fenomen de autoprotoliză:

$$2\ H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^-$$

$$2\ HSO_3^- \rightleftarrows H_2SO_3 + SO_3^{2-}$$

$$2\ NH_3 \rightleftarrows NH_2^- + NH_4^+$$

$$2\ H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3PO_4$$

Protonii erau consideraţi ca izolabili numai în stare de solvatare (de exemplu sub formă de H_3O^+ în apă, NH_4^+ în amoniac, $C_5H_5NH^+$ în piridină etc.).

În urma acestor consideraţii apar diferenţe mari între soluţiile de acizi tari şi slabi.

Astfel, un acid tare în soluţie conţine protonul hidratat, care este acidul propriu-zis, pe cînd soluţia unui acid slab conţine 2 acizi (protonul hidratat şi acidul slab, în cea mai mare parte neionizat).

Deoarece protonul nu poate exista liber în soluţie, o dată eliberat de un corp (donor), care este un acid, se leagă de un alt corp (acceptor), care este o bază. Prin acceptarea protonului, baza respectivă se transformă în acid.

Scanned with OKEN Scanner

În soluție se stabilesc astfel două echilibre:

$$A_1 \rightleftarrows H^+ + B_1$$
$$B_2 + H^+ \rightleftarrows A_2$$
$$A_1 + B_2 \rightleftarrows B_1 + A_2$$

Aceasta reprezintă un echilibru acido-bazic.

Aceste reacții cuprind două perechi conjugate de acid-bază și echilibrul se stabilește după afinitatea celor două baze pentru protoni.

Starea de echilibru a acestei reacții poate fi redată prin valoarea constantei de echilibru:

$$K = \frac{[A_2]\cdot[B_1]}{[A_1]\cdot[B_2]}.$$

Constanta K a echilibrului acido-bazic este suficientă pentru a defini cei doi reactivi A_1 și B_2.

Teoria protonică a acizilor și bazelor, care poate fi considerată ca o dezvoltare și modernizare a teoriei lui Davy și Liebig, Arrhenius și Ostwald, permite ca fenomenele de disociere electrolitică, de hidroliză, de solvoliză etc., să fie privite ca reacții tipic acido-bazice.

Astfel, disocierea acizilor slabi și a bazelor slabe poate fi reprezentată prin următoarele două ecuații:

$$\underset{A_1}{CH_3COOH} + \underset{B_2}{H_2O} \rightleftarrows \underset{B_1}{CH_3COO^-} + \underset{A_2}{H_3O^+}$$

$$\underset{B_2}{NH_3} + \underset{A_1}{H_2O} \rightleftarrows \underset{A_2}{NH_4^+} + \underset{B_1}{HO^-}$$

Aplicînd legea maselor la cele două echilibre avem:

$$K = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]\cdot[H_2O]}$$

$$K = \frac{[NH_4^+]\cdot[HO^-]}{[NH_3]\cdot[H_2O]}$$

și cum la numitor, în ambele expresii avem (H_2O), care este o constantă, se include în valoarea constantelor, obținîndu-se K_a, respectiv K_b:

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-]\cdot[H_3O^+]}{[CH_3COOH]}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+]\cdot[HO^-]}{[NH_3]}.$$

Dacă se consideră hidroliza ionilor NH_4^+ și CH_3COO^-:

$$\underset{A_1}{NH_4^+} + \underset{B_2}{HOH} \rightleftarrows \underset{B_1}{NH_3} + \underset{A_2}{H_3O^+}$$

$$\underset{A_1}{CH_3COO^-} + \underset{B_2}{HOH} \rightleftarrows \underset{B_1}{HO^-} + \underset{A_2}{CH_3COOH}$$

Scanned with OKEN Scanner

și se aplică legea acțiunii maselor la aceste echilibre se obține:

$$K = \frac{[NH_3] \cdot [H_3O^+]}{[NH_4^+] \cdot [HOH]}$$

$$K = \frac{[CH_3COOH] \cdot [HO^-]}{[CH_3COO^-] \cdot [HOH]}.$$

După cum se vede, valoarea acestor două constante este aceeași ca a constantei de hidroliză K_h.

Dar constanta de hidroliză reprezintă în realitate o măsură a forței ionului NH_4^+ (ca acid), respectiv a forței ionului CH_3COO^- (ca bază) față de apă, care se comportă fie ca bază fie ca acid (substanță amfoteră).

Deci, prin teoria lui Brönsted și Lowry calculele se simplifică mult.

La fel poate fi exemplificat și cazul solvatării, aplicat chiar la apă:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$$
$$A_1 \quad B_2 \qquad A_2 \quad B_1$$

sau:

$$H^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+$$

de unde se vede clar că și în cazul solvatării avem de a face cu un sistem tipic acido-bazic.

Din aceste exemple se pot desprinde și alte concluzii, și anume: forța acizilor și bazelor depinde de energia reacției lor cu solventul respectiv, deci depinde de aciditatea sau bazicitatea solventului.

Astfel, toți acizii tari se disociază complet în ioni în soluții apoase, aceasta pentru că apa este suficient de bazică pentru a putea lega toți protonii eliberați de moleculele acide.

În soluții de acid acetic anhidru, reacția de disociere a acestor acizi nu mai este completă.

În primul caz, apa exercită o acțiune nivelatoare asupra acizilor tari, adică asupra tuturor acizilor mai tari ca H_3O^+ (Hantsch). Acidul acetic este însă un solvent de diferențiere a acizilor, avînd și el o acțiune nivelatoare asupra aminobazelor (amoniacul, piridina, guanidina, anilina sînt baze tari în soluție de acid acetic anhidru).

Dacă se folosesc alți solvenți cu un caracter bazic mai pronunțat decît apa, acizii slabi apar tot așa de tari ca și HCl, NHO_3. Așa este cazul soluțiilor de acid acetic în amoniac lichid.

În consecință, tăria acizilor depinde de natura solventului. Bazele slabe sînt mai tari în solvenți acizi sau *protogenici*; iar acizii slabi sînt mai tari în solvenți bazici sau *protofilici*.

Solvenții *amfiprotici* exercită o acțiune nivelatoare, atît asupra acizilor, cît și a bazelor.

Pentru a se compara tăriile reale ale acizilor și bazelor se măsoară tăria lor în solvenți *aprotici* sau *inerți*.

Atunci cînd solventul este amfoter, protogenic sau protofilic (amfiprotic) este suficientă prezența lui pentru a se manifesta funcția acidă sau bazică a unei substanțe.

Pentru a se prilejui manifestarea funcțiilor acidă sau bazică în solvenții aprotici (de exemplu benzenul, toluenul) este necesară prezența a două cupluri acido-bazice.

Scanned with OKEN Scanner

Tăria acizilor și a bazelor depinde însă și de constanta dielectrică a mediului, precum și de structura moleculei acidului sau bazei.

Din cele spuse se pot trage următoarele concluzii:

— Teoria protonică lărgește domeniul reacțiilor acido-bazice, cuprinzînd un număr mai mare de substanțe ca acizi și baze tipice.

— Precizează rolul solventului în reacțiile acido-bazice.

— Definește acizii și bazele în funcție de substanțele ca atare.

— Simplifică fenomenele de hidroliză, comportarea indicatorilor etc.

— Elucidează rolul pe care-l joacă reacțiile protolitice în fenomenul de cataliză în mediu omogen. Astfel s-a demonstrat experimental că în fenomenul de cataliză, catalizatorul (acid sau bază) intră în reacție protolitică cu substratul respectiv, atît acidul, cît și baza conjugată contribuind la mărirea vitezei reacției.

Pe lîngă aceste avantaje, teoria protonică prezintă și unele neajunsuri, ca de exemplu: limitează noțiunea de acid numai la *donor* de protoni, excluzînd astfel unele substanțe (de exemplu $AlCl_3$, $SnCl_4$, SO_2) care prezintă proprietăți tipice de acid în solvenți neprotonici.

Lewis și Usanovici arată, în lucrările lor, neajunsurile pe care le prezintă această teorie a lui Brönsted-Lowry din cauza limitării noțiunilor la substanțe protonice.

În anul 1923, Lewis a dat o nouă teorie a acizilor și bazelor, bazîndu-se pe patru însușiri ale acestora și anume:

a) acizii și bazele sînt capabile să se neutralizeze reciproc;

b) acizii și bazele pot fi titrate în prezență de indicatori;

c) acizii mai slabi sînt scoși din combinațiile lor de către acizii mai tari, la fel bazele slabe sînt scoase din combinații de bazele tari;

d) acizii și bazele sînt capabile să catalizeze reacțiile chimice.

Aceste criterii care au reieșit din datele experimentale sînt independente de structura moleculară a substanțelor și de compoziția chimică.

În felul acesta, Lewis a definit acizii și bazele ca substanțe tipice ca atare și nu după însușirile soluțiilor lor.

Folosind indicatorul violet de cristal (galben în mediu acid, violet în mediu bazic), Lewis a observat că soluțiile de HCl, BCl_3, $SnCl_4$ în clorbenzen (solvent neapos neutru) sînt colorate în galben; deci HCl, BCl_3 și $SnCl_4$ sînt acizi.

În același solvent, eterii, anhidridele acizilor carboxilici, alcoolii se comportă ca baze, indicatorul avînd culoarea violet.

El a constatat că substanțele care se comportă ca acizi conțin atomi capabili să accepte o pereche de electroni de la oricare altă substanță, iar substanțele care se comportă ca baze conțin atomi capabili să pună în comun o pereche de electroni.

Deci, după Lewis, acizi sînt toate substanțele capabile să accepte o pereche de electroni, iar baze sînt substanțele capabile să pună în comun o pereche de electroni, pentru a forma o legătură covalent-coordinativă. Această teorie este cunoscută sub numele de teoria electronică a acizilor și bazelor.

Formarea legăturii covalent-coordinative dintre un acid și o bază constituie însuși fenomenul de neutralizare. De fapt, formarea acestei legături constituie primul proces al neutralizării, putînd fi urmat de un proces de ionizare sau, în unele cazuri, de o regrupare intramoleculară.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu: acidul BCl_3 reacționează cu baza NH_3 formînd combinația: $H_3N \boxed{:} BCl_3$, legătură covalent-coordinativă.

În cazul reacției dintre C_5H_5N și $AlBr_3$ se formează în prima fază produsul: $C_5H_5N \boxed{:} AlBr_3$, dar acest produs fiind caracterizat printr-o tensiune electrică mare, urmează în a doua fază ionizarea lui; se formează astfel un sistem electronic mai stabil:

$$C_5H_5N : AlBr_3 \longrightarrow \left[C_5H_5N - \begin{matrix} Br \\ | \\ Al \\ | \\ Br \end{matrix} \right]^+ + Br^-.$$

În reacția dintre SO_3 și apă, se distinge o primă fază:

$$O : \underset{\underset{O}{\vdots}}{\overset{\overset{O}{\vdots}}{S}} : + : \underset{\underset{H}{\vdots}}{\overset{\vdots}{O}} : H \longrightarrow O : \underset{\underset{O}{\vdots}}{\overset{\overset{O}{\vdots}}{S}} : \underset{\underset{H}{\vdots}}{\overset{\vdots}{O}} : H$$

urmată de o regrupare intramoleculară:

$$O : \underset{\underset{O}{\vdots}}{\overset{\overset{O}{\vdots}}{S}} : \underset{\underset{H}{\vdots}}{\overset{\vdots}{O}} : H \longrightarrow H : \underset{\underset{:O:}{\vdots}}{\overset{\overset{:O:}{\vdots}}{O}} : \underset{\underset{:O:}{\vdots}}{\overset{\overset{:O:}{\vdots}}{S}} : \underset{\underset{:O:}{\vdots}}{\overset{\overset{:O:}{\vdots}}{O}} : H$$

Prin această teorie s-a lărgit și mai mult sfera noțiunilor „acid" și „bază", acestea fiind mai bine fundamentate și s-a stabilit legătura dintre un mare număr de reacții, explicîndu-le și încadrîndu-le în reacții tipic acido-bazice.

Astfel, ionizarea, neutralizarea, solvoliza, deplasarea, comportarea amfoteră, formarea complecșilor, cataliza etc. pot fi privite ca reacții acido-bazice.

Exemple:

$$HCl + C_2H_5OH \rightleftarrows Cl^- + C_2H_5\overset{\overset{H}{\vdots}}{\underset{\underset{}{\vdots}}{O}} : H$$

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows HO^- + NH_4^+$$

(fenomen de ionizare)

$$HCl + NH_3 \rightleftarrows Cl^- + NH_4^+$$

$$CO_2 + CaO \rightleftarrows CO_3^{2-} + Ca^{2+}$$

(fenomen de neutralizare)

$$NH_4^+ + HO^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

$$2H^+ + CO_3^{2-} \rightleftarrows H_2O + CO_2$$

(fenomen de deplasare)

$$Zn^{2+} + H_2O \rightleftarrows ZnOH^+ + H^+$$

$$CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + HO^-$$

$$(H : C : : : N : + HO^-)$$

(fenomen de solvoliză = hidroliză)

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-$$

$$Al(OH)_3 + 3H^+ \rightleftarrows Al^{3+} + 3\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

(comportare amfoteră)

$$HNO_3 + HClO_4 \rightleftarrows [ClO_4]^- + [H_2NO_3] +$$

$$SnCl_4 + 2\,HCl \rightleftarrows [SnCl_6]^{2-} + 2\,H^+$$

(comportarea unor acizi ca baze față de acizi mai puternici)

$$Ag^+ + 2\,CN^- \rightleftarrows [Ag\,(:CN)_2]^-$$

(formare de complecși).

Teoria electronică a acizilor și bazelor a permis totodată să se stabilească legătura dintre fenomenele acido-bazice și fenomenele oxidoreducătoare.

De altfel, Usanovici a inclus aceste fenomene în aceeași categorie. El consideră procesele *oxidoreducătoare* drept cazuri particulare ale reacțiilor acido-bazice.

Usanovici definește acidul ca substanța capabilă să dea cationi sau particule electropozitive și să accepte anioni sau particule electronegative, iar baza ca substanță capabilă să dea anioni sau particule negative și să primească cationi sau particule pozitive.

Lewis împarte acizii și bazele în două mari categorii: primare și secundare.

Sînt primare acele substanțe a căror neutralizare are loc instantaneu și nu necesită o energie de activare (de exemplu NaCH, HCl, BCl_3 etc.); cele secundare sînt substanțe al căror caracter acid sau bazic apare abia în urma unor transformări tautomere, care au loc cu absorbție de energie. De exemplu:

$$Al_4Cl_6 \rightleftarrows 2AlCl_3$$

$$HN\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix} \rightleftarrows HO{-}N{=}O$$

$$CH_3{-}C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown\end{matrix}{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}{=}CH_2$$

Fără a insista prea mult asupra acestui din urmă fenomen, amintim că în felul acesta se pot explica reacțiile ce au loc în grupa aldehidelor și cetonelor, cu HCN, HCl, HBr, $NaHSO_3$, cînd se formează cianhidrine, clorhidrine, bromhidrine, compuși bisulfitici. De asemenea, mulți reactivi organici folosiți în analiza chimică dau reacții ca urmare a unor transformări tautomere (de exemplu ditizona).

S-a arătat că teoria electronică a acizilor și bazelor a permis stabilirea unor relații strînse între acizi și agenții oxidanți, ca și între baze și agenții *reducători*.

Oxidanții și acizii sînt acceptori de electroni și se numesc substanțe *electrofile*.

De exemplu:

$$\underset{\text{acid}}{H^+} + HO^- \rightleftarrows H_2O$$

$$\underset{\text{oxidant}}{H^+} + Na \rightleftarrows Na^+ + H$$

Reducătorii și bazele sînt donori de electroni; substanțele care pot ceda electroni se numesc *electrodote*.

De exemplu:

$$\underset{\text{bază}}{HO^- + H^+ \rightleftarrows H_2O}$$

$$\underset{\text{reducător}}{2HO^- + F_2 \rightleftarrows 2F^- + O + H_2O}$$

Multe substanțe pot funcționa, atît ca acid, cît și ca oxidant, sau ca bază și ca *reducător*.

De exemplu:

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{acid}}{Ag^+ + HO^- = AgOH} \\ \underset{\text{oxidant}}{2Ag^+ + Cu = 2Ag + Cu^{2+}} \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} \underset{\text{bază}}{S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + HO^-} \\ \underset{\text{reducător}}{S^{2-} + 2Fe^{3+} \rightleftarrows S + 2Fe^{2+}} \end{array}\right.$$

Unele substanțe au caracter amfoter. Astfel, apa funcționează ca acid față de NH_3, ca bază față de SO_3, ca oxidant față de metalele active și ca *reducător* față de fluor.

Deci, comportarea unei substanțe față de alta depinde de atracția relativă a electronilor de diferitele substanțe și aceasta cu tendința de a produce un aranjament mai stabil al electronilor.

Un aranjament mai stabil al electronilor exteriori se poate realiza prin:

1. transfer total de electroni (fenomene redox);
2. formarea de legături covalent-coordinative noi (fenomene acido-bazice);
3. formarea de legături covalente (reacții între molecule cu electroni neîmperechiați).

Teoria electronică a lui Lewis este supusă și ea criticilor.

Unii afirmă că însuși criteriul de clasificare nu este satisfăcător. În argumentele lor ridică problema oxigenului și a gazelor inerte, care, deși se includ în definiția dată acizilor și bazelor, nu au nimic comun cu acizii și bazele.

De asemenea, valoarea teoriei lui Lewis scade prin limitarea noțiunii de tărie a acizilor și bazelor.

Din cele de mai sus se pot trage cîteva concluzii generale, și anume:

1. Teoriile descrise au dus la o dezvoltare a noțiunii de acid și bază, în strînsă legătură cu progresele realizate în domeniul chimiei fizice.
2. Caracterul acizilor și bazelor este pus în legătură cu substanțele ca atare. Cu toate acestea, mediul în care au loc fenomenele acido-bazice joacă un rol uneori esențial.

Natura solventului se răsfrînge puternic asupra proprietăților substanței dizolvate; aceasta explică de ce unele substanțe apar fie ca acizi, fie ca baze, sau apar fie ca acizi tari, fie ca acizi slabi, în funcție de solvent.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu:

În apă, acizii $HClO_4$, HNO_3, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 sînt tari considerîndu-se total disociaţi în ioni.

În acid acetic, aceiaşi acizi nu mai sînt disociaţi complet, constantele lor de aciditate avînd valori mult mai mici (de exemplu: $K_{HClO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-4}$, $K_{HNO_3} = 4{,}2 \cdot 10^{-8}$, deci sînt acizi slabi).

În mediu de amoniac lichid, acizii slabi ca H_2S, CH_3COOH, HCN etc. apar ca acizi tari. Mai mult, substanţe ca anilina, carbamida, acetamida etc., care sînt baze slabe, se comportă ca acizi slabi în amoniac lichid.

Alcoolul etilic, acetona, acetaldehida, apar ca baze în mediu de acid fluorhidric lichid.

Din aceste exemple se poate trage următoarea regulă:

Trecînd de la solvenţii amfoteri (amfiprotici) (de exemplu apa, alcoolul etilic) la cei bazici (protofilici, de exemplu amoniac lichid, etilendiamină), ionizarea după tipul acid se măreşte şi, invers, trecînd de la solvenţii amfoteri la cei acizi (protogenici, de exemplu acidul acetic, acidul formic), se măreşte ionizarea după tipul bazic.

3. Funcţiile acido-bazice nu mai sînt reglate de echilibrul:

$$H^+ + HO^- \rightleftharpoons H_2O$$

existent în apă.

4. Generalizarea noţiunilor de acid şi bază este utilă, dar trebuie să fie folosită cu prudenţă, pentru a nu se cădea în greşeli de interpretare.

AMFOLIȚI

Se numesc electroliți *amfoteri* sau *amfoliți* substanțele care în soluție apoasă se disociază, eliberînd fie ioni H^+, fie ioni HO^- (Ostwald).

În soluție apoasă predomină fie caracterul acid, fie caracterul bazic al amfolitului, în funcție de pH al soluției.

După teorii mai noi, noțiunea de amfolit capătă un înțeles mai larg, considerîndu-se că orice corp care poate să primească sau să elibereze o particulă (proton sau electron) este un amfolit.

Exemplul 1. Ionul HCO_3^- poate funcționa ca acid, eliberînd un proton; el poate funcționa și ca bază, primind un proton, este deci un amfolit.

$$HCO_3^- - H^+ \rightleftarrows CO_3^{2-}$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

La aceste echilibre corespunde:

$$2HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2CO_3$$

care reprezintă echilibrul de disproporționare (dismutație). Disproporționarea corespunde deplasării echilibrului de la stînga la dreapta. Deplasarea echilibrului în sens invers se poate numi „amfoterizare" (G. Valensi).

Exemplul 2. Vanadiul trivalent poate funcționa ca oxidant, în care caz el primește electroni pentru a trece în vanadiu bivalent; el poate funcționa și ca *reducător*, în care caz eliberează electroni, pentru a trece în vanadiu tetravalent:

$$V^{III} + e \rightleftarrows V^{II}$$

$$V^{III} - e \rightleftarrows V^{IV}$$

iar echilibrul de disporporționare este:

$$2V^{III} \rightleftarrows V^{IV} + V^{II}$$

Disproporționarea corespunde deplasării echilibrului de la stînga la dreapta.

Exemplul 3. Un complex de tipul $[Hg(SCN)]^+$ poate fie să primească, fie să elibereze particule:

$$[Hg(SCN)]^+ - SCN^- \rightleftarrows Hg^{2+}$$

$$[Hg(SCN)]^+ + SCN^- \rightleftarrows Hg(SCN)_2$$

Complexul $[Hg(SCN)]^+$ este donor în primul echilibru și acceptor în al doilea; este deci un amfolit și echilibrul de disproporționare este:

$$2[Hg(SCN)]^+ \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg(SCN)_2$$

În cele ce urmează, se ține seama de definiția amfoliților dată de Ostwald.

Amfoliții se comportă ca baze slabe față de acizii tari și ca acizi slabi față de bazele tari, în care se dizolvă. Datorită solubilității lor atît în acizi, cît și în baze, amfoliții joacă un rol foarte important în practica analitică.

Sînt amfoliți: $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $As(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$ și alți cîțiva.

Exemplul 4. Hidroxidul de zinc se depune ca un precipitat alb, voluminos, din soluțiile sărurilor de zinc, prin tratare cu hidroxizi alcalini. El are o foarte mică solubilitate în apă, datorită căreia în soluție ia naștere un sistem în echilibru:

$$\underset{\text{solid}}{Zn(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{dizolvat}}{Zn(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{disociat}}{Zn^{2+} + 2HO^-}$$

$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$

echilibrul de dizolvare — echilibrul de disociere

Dacă se adaugă un acid tare (de exemplu HCl), se introduc mulți ioni H^+, care se unesc cu ionii HO^- rezultați prin disocierea amfolitului, cu formare de molecule de apă practic nedisociate. Dispar deci ionii HO^- din soluție și se strică echilibrul de disociere. Pentru restabilirea echilibrului, o altă porțiune din $Zn(OH)_2$ se disociază în ioni, dar atunci se strică echilibrul de dizolvare. Ca urmare, o nouă cantitate din $Zn(OH)_2$ solid se dizolvă și procesul continuă pînă la dizolvarea completă a $Zn(OH)_2$, dacă bineînțeles s-a adăugat un exces de acid. Ecuația chimică care traduce această reacție este:

$$(Zn^{2+} + 2\ HO^-) + 2(H^+ + Cl^-) = 2\ H_2O + (Zn^{2+} + 2\ Cl^-)$$

Deci, în acest caz, $Zn(OH)_2$, se disociază ca o bază, punînd în libertate ioni HO^-, însă se disociază ca o bază foarte slabă, căci soluția lui conține foarte puțini ioni HO^-, hidroxidul de zinc fiind un corp foarte puțin solubil. Constanta de disociere bazică este $K_b = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$.

Dar $Zn(OH)_2$ se poate disocia și în alt mod, adică punînd în libertate ioni H^+:

$$\underset{\text{solid}}{Zn(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{dizolvat}}{Zn(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{disociat}}{ZnO_2^{2-} + 2\ H^+}$$

Dacă se adaugă un exces de bază tare (de exemplu NaOH), are loc dizolvarea $Zn(OH)_2$. Mecanismul de dizolvare este identic cu cel de mai sus; se formează molecule de apă practic nedisociate și zincat alcalin după schema:

$$(ZnO_2^{2-} + 2\ H^+) + 2(Na^+ + HO^-) = 2\ H_2O + (ZnO_2^{2-} + 2\ Na^+)$$

Deci, în acest caz $Zn(OH)_2$ se disociază ca un acid foarte slab. Constanta de disociere acidă este $K_a = 7{,}1 \cdot 10^{-10}$.

Scanned with OKEN Scanner

De fapt, soluțiile apoase ale electroliților amfoteri sînt sisteme complexe în echilibru și posibilitatea de a se disocia, atît după tipul bazic, cît și după tipul acid se poate reprezenta, în cazul $Zn(OH)_2$, prin schema următoare:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftharpoons H_2ZnO_2 \equiv Zn(OH)_2 \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\ HO^-$$

Din această schemă se vede că în prezența unui exces de ioni HO^- echilibrul se deplasează de la dreapta la stînga și în soluție predomină anionii zincat ZnO_2^{2-}; în mediu acid, în prezența unui exces de ioni H^+, echilibrul se deplasează de la stînga la dreapta și în soluție predomină ionii Zn^{2+}.

Aproape în toate manualele de specialitate se indică pentru zincatul alcalin formula Na_2ZnO_2, însă după cercetări mai noi zincatul are structura unui complex de forma:

$$Na[Zn(OH)_3]$$

Cu alte cuvinte, zincatul de sodiu este sarea acidului zincic cu formula $H[Zn(OH)_3]$, care arată că $Zn(OH)_2$ se comportă ca un *anhidro-acid.*

Acidul zincic ni-l putem imagina format din $Zn(OH)_2$ prin adiția unei molecule de apă, adică:

$$Zn(OH)_2 + HOH = H[Zn(OH)_3]$$

Rezultă că hidroxidul de zinc nu are proprietăți acide ca atare, ci numai după reacția cu apa și o astfel de substanță se numește anhidro-acid.

Acidul zincic formează cu hidroxizii alcalini zincații respectivi:

$$[Zn(OH)_3] + NaOH = Na[Zn(OH)_3] + H_2O\ ^1$$

Exemplul 5. Hidroxidul de aluminiu se comportă la fel ca hidroxidul de zinc; cu acizii formează săruri care conțin ionul de aluminiu hidratat $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, iar cu bazele formează săruri care conțin ionul $[Al(OH)_4]^-$.

Dizolvarea în acizi:

$$Al(OH)_3 + 3\ HCl = AlCl_3 + 3\ H_2O$$

Dizolvarea în baze:

$$Al(OH)_3 + NaOH = Na[Al(OH)_4]$$

Înainte se admitea formarea ionului AlO_3^{3-}, dar în realitate hidroxidul de aluminiu funcționează ca un anhidro-acid:

$$Al(OH)_3 + HO^- = [Al(OH)_4]^-$$

Constantele de disociere după tipul bazic și după tipul acid sînt: $K_b = 2 \cdot 10^{-10}$ și $K_a = 6 \cdot 10^{-12}$.

---

[1] S-a dovedit prezența în soluție și a ionilor complecși $[Zn(OH)_4]^{2-}$

Scanned with OKEN Scanner

GRADUL DE DISOCIERE A AMFOLIȚILOR

Gradul de disociere a amfoliților este foarte mic în ambele sensuri, însă, în majoritatea cazurilor, el este diferit.

În general, amfoliții sînt electroliți slabi, însă în unele cazuri predomină caracterul bazic, în altele predomină caracterul acid. De exemplu:

Hidroxidul de plumb disociază după tipul bazic astfel:

$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows PbOH^+ + HO^-$$

și dacă la acest echilibru se aplică legea maselor, se obține expresia constantei de disociere bazică:

$$K_b = \frac{[PbOH^+]\,[HO^-]}{[Pb(OH)_2]} = 1 \cdot 10^{-3}$$

Hidroxidul de plumb se disociază după tipul acid astfel:

$$Pb(OH)_2 \rightleftarrows HPbO_2^- + H^+$$

și expresia constantei de disociere acidă este:

$$K_a = \frac{[HPbO_2^-]\,[H^+]}{[Pb(OH)_2]} = 1 \cdot 10^{-11}$$

Comparînd valorile celor două constante de disociere, se vede că la $Pb(OH)_2$ predomină caracterul bazic.

În cazul trioxidului de arsen hidratat $As(OH)_3$, lucrurile se schimbă. Acesta disociază după tipul bazic astfel:

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + HO^-$$

și expresia constantei de disociere este:

$$K_b = \frac{[As(OH)_2^+]\,[HO^-]}{[As(OH)_3]} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

Disocierea după tipul acid este:

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O^- + H^+$$

și expresia constantei de disociere este:

$$K_a = \frac{[As(OH)_2O^-]\,[H^+]}{[As(OH)_3]} = 6 \cdot 10^{-10}.$$

Constanta de disociere acidă are o valoare mai mare decît constanta de disociere bazică: deci, la $As(OH)_3$ predomină caracterul acid.

Apa este și ea un amfolit, și anume este un amfolit ideal, pentru că disociază în aceeași măsură după tipul bazic și după tipul acid.

Punctul izoelectric al amfoliților. Pentru exemplificare, ne referim la $As(OH)_3$, care, într-un domeniu nu prea îndepărtat de punctul neutru, poate disocia în două feluri:

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + HO^-$$

$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2O^- + H^+.$$

Scanned with OKEN Scanner

Proporția celor două feluri de ioni depinde de pH al soluției. Soluția la pH < 4 conține cationul $As(OH)_2^+$ în proporție predominantă, iar soluția la pH > 5 conține aproape numai anionul $As(OH)_2O^-$. Între ceste două valori de pH există un pH intermediar, la care ionii pozitivi și negativi sînt în concentrații egale, adică:

$$[As(OH)_2] = [As(OH)_2O^-].$$

Acest pH se numește punctul izoelectric al amfolitului și, în cazul soluției de $As(OH)_3$, el este la pH $= 4{,}6$.

Punctul izoelectric se poate calcula din constantele de disociere, care se deduc din ecuațiile de echilibru de mai sus:

$$K_a = \frac{[As(OH)_2O^-]\,[H^+]}{[As(OH)_3]} \text{ de unde } [H^+] = \frac{K_a[As(OH)_3]}{[As(OH)_2O^-]} \quad (1)$$

$$K_b = \frac{[As(OH)_2^+\,[HO^-]}{[As(OH)_3]} \text{ de unde } [HO^-] = \frac{K_b[As(OH)_3]}{[As(OH)_2^+]} \quad (2)$$

Dacă se împarte ecuația (2) la ecuația care exprimă produsul ionic al apei, $K_{H_2O} = [H^+]\,[HO^-]$, se obține:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}\,[As(OH)_2^+]}{K_b\,[As(OH)_3]} \quad (3)$$

Înmulțind (1) cu (3) și ținînd seama că, prin definiție, la punctul izoelectric concentrația cationului este egală cu concentrația anionului, adică, $[As(OH)_2^+] = [As(OH)_2O^-]$, se obține concentrația ionilor de hidrogen la punctul izoelectric:

$$[H^+]^2 = \frac{K_a}{K_b} \cdot K_{H_2O} \text{ și } [H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_{H_2O}}$$

și prin logaritmare se obține:

$$pH = -\frac{1}{2}\log K_{H_2O} - \frac{1}{2}\log K_a + \frac{1}{2}\log K_b$$

adică

$$pH = \frac{1}{2}pK_{H_2O} + \frac{1}{2}p\,K_a - \frac{1}{2}p\,K_b. \quad (4)$$

Ecuația (4) se poate aplica la orice electrolit amfoter.

Solubilitatea unui amfolit este minimă la punctul izoelectric.

În domeniul acid, amfolitul este solubil sub formă de cation, în domeniul bazic, el este solubil sub formă de anion. La punctul izoelectric, substanța amfoteră se găsește de obicei într-o formă nedisociată.

În cazul trioxidului de arsen hidratat $As(OH)_3$ (acidul arsenios), cei doi ioni se unesc, formînd As_2O_3, puțin solubil:

$$As(OH)_2^+ + As(OH)_2O^- = As_2O_3 + 2\,H_2O.$$

După cum se știe, acidul arsenios nu s-a obținut în stare liberă, dar există în soluții apoase (trioxidul de arsen hidratat).

Punctul izoelectric al $As(OH)_3$ s-a determinat prin electroliza soluției lui apoase la valori de pH diferite. La pH mai mici decît punctul izoelectric,

Scanned with OKEN Scanner

amfolitul migrează spre catod; la pH mai mari migrează spre anod. La punctul izoelectric nu se constată o migrare electrolitică și conductibilitatea electrică a soluției are o valoare minimă.

Același procedeu se poate folosi pentru determinarea punctului izoelectric al oricărui amfolit.

În practica curentă, punctul izoelectric se determină în felul următor: Se determină solubilitatea substanței amfotere în mediu slab acid, la diferite valori de pH și la fel se determină solubilitatea în mediu slab bazic la valori de pH diferite, apoi se trasează curbele de solubilitate respective. Punctul izoelectric se află la punctul de întretăiere al celor două curbe și el reprezintă solubilitatea cea mai mică a substanței amfotere.

Solubilitatea electroliților amfoteri, care este funcție de pH, are o mare importanță în practica analitică. Solubilitatea minimă a amfoliților se găsește la punctul izoelectric și, dacă se urmărește precipitarea cantitativă a acestor substanțe, este deci necesar să se creeze în soluție pH corespunzător punctului izoelectric. Astfel, precipitarea completă a hidroxidului de aluminiu se poate obține între pH 6 și 7. De aceea, se recomandă precipitarea sărurilor de aluminiu cu amoniac, în prezența roșului de metil (limita superioară a domeniului de viraj pH =6,2), pînă la reacție alcalină (culoarea galbenă a indicatorului). Alte numeroase exemple se găsesc în cuprinsul acestui manual.

Amfoliți organici. Mulți dintre constituenții cei mai importanți ai organismelor vii sînt amfoliți. Menționăm materiile proteice și produșii lor de degradare (lecitină, arginină, aminoacizi diferiți) ca făcînd parte în mod cu totul special din categoria amfoliților.

Asemenea substanțe se comportă, fie ca un acid, al cărui anion este $R \cdot OH^-$, fie ca o bază, al cărei cation este RH^+. Disocierea acestor substanțe are loc, fie după ecuația generală:

$$HROH \rightleftarrows RH^+ + HO^-$$

care reprezintă disocierea bazică, la care corespunde:

$$K_b = \frac{[RH^+]\,[HO^-]}{[HROH]}$$

fie după schema de disociere acidă:

$$HROH \rightleftarrows R \cdot OH^- + H^+$$

la care corespunde:

$$K_a = \frac{[R \cdot OH^-]\,[H^+]}{[HROH]}.$$

La egalitatea:

$$[RH^+] = [R \cdot OH^-]$$

se spune că soluția a atins punctul izoelectric, punct la care disocierea după tipul acid fiind egală cu disocierea după tipul bazic, substanța nu mai este nici anion nici cation.

În acest moment, cele două ecuații se reduc la:

$$\frac{K_a}{[H^+]} = \frac{K_b}{[HO^-]}$$

care se poate scrie sub forma:

$$K_a\,[HO^-] = K_b\,[H^+]$$

Scanned with OKEN Scanner

și înmulțind cu $[H^+]$ de o parte și de alta, se obține:

$$K_b\,[H^+]^2 = K_a\,[HO^-]\,[H^+].$$

Dar produsul $[HO^-]\,[H^+]$ reprezintă produsul ionic al apei:

$$[HO^-]\,[H^+] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

și se poate deci scrie:

$$K_b\,[H^+]^2 = K_a \cdot K_{H_2O}$$

de unde:

$$[H^+]^2 = \frac{K_a \cdot K_{H_2O}}{K_b}$$

și

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_a}{K_b} \cdot K_{H_2O}}.$$

Se ajunge astfel la aceeași expresie ca pentru amfoliții anorganici, care permite să se calculeze concentrația ionilor H^+, respectiv pH, la punctul izoelectric al amfolitului organic.

În cazul particular cînd $K_a = K_b$, ecuația se reduce la:

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7} \text{ pentru care } pH = 7$$

adică punctul izoelectric se confundă cu neutralitatea, dar acest caz este cu totul excepțional.

Disocierea substanțelor amfotere depinde de reacția mediului. Astfel, caracterul acid al acestor substanțe se manifestă cu o intensitate cu atît mai mare, cu cît mediul este mai sărac în ioni H^+, adică este mai alcalin; invers, disocierea bazică predomină cînd mediul este acid. Concentrația în ioni H^+ la care disocierea este minimă corespunde punctului izoelectric, care are o valoare constantă și caracteristică pentru fiecare amfolit.

Aceste substanțe acționează ca adevărați *regulatori*, atenuînd fie aciditatea, fie alcalinitatea adusă respectiv de un acid sau de o bază adăugată în mediul în care ele se găsesc.

Se poate deci spune că sarcina electrică a amfolitului se schimbă după pH al mediului; pentru pH mic (soluții foarte acide), toți ionii HO^- părăsesc radicalul substanței amfotere, care atunci este constituită numai din cationul RH^+. La un pH ridicat într-un domeniu foarte alcalin, singuri ionii H^+ sînt liberi și substanța nu mai este constituită decît din anionul $R \cdot OH^-$. Între aceste două extreme se găsește punctul izoelectric.

În general, amfoliții care sînt coloizi nu mai posedă la acest nivel o sarcină electrică și nu se mai deplasează sub acțiunea cîmpului electric. Punctul izoelectric prezintă deci o însemnătate deosebită, căci el corespunde solubilității minime a coloidului (de exemplu, hidroxidul feric și hidroxidul de aluminiu în cazul precipitatelor analitice); la acest punct, coloidul are tendința maximă de a flocula (coagula). Ținînd seamă de cele arătate mai înainte, punctul izoelectric nu coincide cu punctul neutru al mediului ($pH = 7$). El nu are nici o legătură cu acesta și nu depinde decît de însăși substanța considerată. Din punct de vedere analitic, aceste fapte sînt extrem de importante, deoarece nu numai că explică numeroase reacții de precipitare sau de dizolvare a precipitatelor, ci permit și reglarea diferitelor antrenări produse în cursul operațiilor analitice; însă în biologie rolul lor este covîrșitor.

EXPONENT DE HIDROGEN, pH. pH ŞI pOH. EXPONENŢI IONICI

După cum s-a arătat, apa pură eliberează prin disociere electrolitică un număr egal de ioni H^+ şi HO^-, ceea ce dă naştere la următorul echilibru:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

Acest echilibru reprezintă starea neutră dată de relaţia:

$$[H^+] = [HO^-]$$

Cum la temperatura obişnuită produsul ionic al apei K_{H_2O} este egal cu 10^{-14}, concentraţia ionilor H^+ într-o soluţie perfect neutră va fi:

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = 10^{-7},$$

deoarece concentraţia ionilor H^+ este egală cu concentraţia ionilor HO^- şi în loc să se scrie produsul ionic al apei:

$$[H^+]\cdot[HO^-] = K_{H_2O} = 10^{-14},$$

se poate scrie:

$$[H^+]^2 = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

şi

$$[H^+] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

De aceea, se spune că orice soluţie în care concentraţia ionilor H^+ este egală cu 10^{-7} este o soluţie neutră.

Din expresia produsului ionic al apei:

$$[H^+]\cdot[HO^-] = K_{H_2O}$$

se obţine:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{]HO^-]}$$

şi

$$[HO^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră o soluție 0,1 n de HCl, acesta este complet disociat și concentrația ionilor H^+ este 0,1 din echivalentul-gram:

$$[H^+] = 0{,}1 = 10^{-1}$$

În acest caz, concentrația ionilor HO^- va fi:

$$[HO^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+)} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

Într-o soluție 0,1 n de NaOH, concentrația ionilor HO^- este de asemenea 0,1 din echivalentul-gram:

$$[HO^-] = 0{,}1 = 10^{-1}$$

iar

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-1}} = 10^{-13}$$

După cum se vede, concentrațiile ionilor pot fi cuprinse între limite extrem de depărtate (de la 10^{-1} la 10^{-13}). Este imposibil de reprezentat pe un grafic, la aceeași scară, numere atît de deosebite. De exemplu, dacă se alege o scară în care 1 mm $= 10^{-10}$ ioni-g/litru, este necesară o mărime de 10^9 ori mai mare, adică 1 000 km.

De aceea, Sörensen a propus un alt mod de notare, care este astăzi universal admis. Puterile negative ale lui 10 se pot nota cu p, așa că se poate reprezenta concentrația ionilor H^+, în general, prin formula:

$$[H^+] = 10^{-p}$$

Numărul p se numește exponentul ionilor H^+ și se înseamnă cu simbolul pH:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

Aplicînd logaritmii și schimbînd semnele:

$$\log [H^+] = \log 10^{-pH} = - \text{ pH} \cdot \log 10 = - \text{ pH}$$

$$\text{pH} = - \log [H^+]$$

Deci pH este logaritmul zecimal al concentrației ionilor de hidrogen, luat cu semn schimbat.

Cîteva exemple:

$[H^+] = 10^{-7}$ ..... $\text{pH} = - (\log 10^{-7}) = - (-7) = 7$

$[H^+] = 10^{-3,4}$ ..... $\text{pH} = - \log 10^{-3,4} = 3{,}4$

$[H^+] = 2 \cdot 10^{-4}$ ..... $\text{pH} = - \log 2 \cdot 10^{-4} = 4 - \log 2 = 3{,}7$

$[H^+] = a \cdot 10^{-b}$ ..... $\text{pH} = - \log a \cdot 10^{-b} = b - \log a$

Ultima expresie reprezintă formula generală de trecere de la $[H^+]$ la pH.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se cunoaşte pH se poate calcula $[H^+]$. Conform definiţiei, pH reprezintă puterea cu semn schimbat la care se ridică cifra 10 pentru a da concentraţia:

$$pH = -\log [H^+], \text{ deci } [H^+] = 10^{-pH} = \text{antilog } (-pH)$$

Dacă:

$pH = 3 \ldots\ldots\ldots [H^+] = 10^{-3}$

$pH = 7{,}86 \ldots\ldots\ldots [H^+] = 10^{-7{,}86} = 10^{-8+0{,}14} = 10^{0{,}14} \cdot 10^{-8}$

$0{,}14 = \log 1{,}38$, deci $10^{0{,}14} = 1{,}38$ şi $[H^+] = 1{,}38 \cdot 10^{-8}$

sau dacă: $pH = 7{,}86 = 8 - 0{,}14$

$[H^+] = \text{antilog } (0{,}14 - 8) = \text{antilog } 0{,}14 . \text{ antilog } (-8) = 1{,}38 \cdot 10^{-8}$

Dacă se consideră activitatea ionului H^+, (vezi Disocierea electrolitică) atunci exponentul de hidrogen se înseamnă cu pH_a şi deci:

$$pH_a = -\log a_{H^+} = -\log ([H^+] \cdot f_{H^+})$$

de unde:

$$pH_a = pH - \log f_{H^+}$$

Soluţiile acide sau alcaline se consideră în raport cu reacţia neutră la care $pH = 7$, după cum se vede din primul exemplu.

Cînd $pH < 7$ soluţia este acidă, şi cu atît mai acidă cu cît pH este mai mic.

Cînd $pH > 7$ soluţia este alcalină, şi cu atît mai alcalină cu cît pH este mai mare.

Prin urmare, cînd:

$[H^+] > [HO^-]$ sau $pH < 7$ = soluţie acidă

$[H^+] = [HO^-]$ sau $pH = 7$ = soluţie neutră

$[H^+] < [HO^-]$ sau $pH > 7$ = soluţie alcalină

Exponentul de oxidril pOH se defineşte la fel ca şi exponentul de hidrogen, adică este logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de oxidril:

$$pOH = -\log [HO^-]$$

Exponentul de oxidril se deduce, ca şi exponentul de hidrogen, din relaţia:

$$[H^+] = [HO^-] = 10^{-7}$$

de unde rezultă:

$$pH = pOH = 7$$

şi dacă ne referim la apă, obţinem relaţia care arată legătura dintre pH şi pOH:

$$pH + pOH = 14$$

de unde:

$$pH = 14 - pOH$$

şi $pOH = 14 - pH$.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, pentru o soluție normală de HCl, în care $[H^+] = 1$:

$$pH = 0 \text{ și } pOH = 14$$

Pentru o soluție normală de NaOH, în care $[HO^-] = 1$:

$$pH = 14 \text{ și } pOH = 0$$

Cu cît valorile pH și pOH sînt mai mari, cu atît concentrațiile ionilor H^+ și HO^- sînt mai mici:

Cînd pH = 1.....$[H^+] = 10^{-1} = 0{,}1$ echivalent-gram

Cînd pH = 2.....$[H^+] = 10^{-2} = 0{,}01$ echivalent-gram

Cînd pH = 1, pOH = 14 — 1 = 13

Cînd pH = 2, pOH = 14 — 2 = 12 ș.a.m.d.

Concentrațiile ionilor H^+ și HO^- se pot exprima ușor prin pH și pOH, iar legătura care există între $[H^+]$, $[HO^-]$, pH și pOH este indicată în tabelul I.

Tabelul I

Relațiile între $[H^+]$, $[HO^-]$, pH și pOH

	$[H^+]$	$[HO^-]$	pH	pOH
Reacție acidă	1	10^{-14}	0	14
	10^{-1}	10^{-13}	1	13
	10^{-2}	10^{-12}	2	12
	10^{-3}	10^{-11}	3	11
	10^{-4}	10^{-10}	4	10
	10^{-5}	10^{-9}	5	9
	10^{-6}	10^{-8}	6	8
Reacție neutră	10^{-7}	10^{-7}	7	7
Reacție alcalină	10^{-8}	10^{-6}	8	6
	10^{-9}	10^{-5}	9	5
	10^{-10}	10^{-4}	10	4
	10^{-11}	10^{-3}	11	3
	10^{-12}	10^{-2}	12	2
	10^{-13}	10^{-1}	13	1
	10^{-14}	1	14	0

Din cifrele cuprinse în tabel se vede că atît concentrația ionilor H^+ (aciditatea), cît și concentrația ionilor HO^- (alcalinitatea) se pot exprima printr-o valoare a pH și a pOH.

Dar pentru simplificare se obișnuiește ca, atît aciditatea, cît și alcalinitatea să fie exprimate prin valoarea corespunzătoare a pH. Din cifrele indicate în tabel se mai vede că o creștere cu o unitate a pH reprezintă o scădere a concentrației ionilor H^+ de 10 ori; cu 2 unități de 100 de ori; cu 3 unități de 1 000 de ori ș.a.m.d.

La fel ca pentru exponenții de hidrogen și oxidril se exprimă și concentrațiile altor ioni și, în general, orice mărimi care variază între limite extrem de depărtate. Astfel, pentru o sare formată din doi ioni monovalenți, cum este de exemplu $AgNO_3$, care se disociază după schema:

$$AgNO_3 \rightleftarrows Ag^+ + NO_3^-$$

Scanned with OKEN Scanner

concentrația sării în soluție fiind 0,1 n și electrolitul considerîndu-se total disociat, concentrațiile celor doi ioni vor fi egale:

$$[NO_3^-] = [Ag^+] = 0{,}1\ n = 10^{-1}$$

și se vor exprima, prin exponenți ionici, astfel:

$$pNO_3 = -\log [NO_3^-] = -\log 10^{-1} = 1$$

$$pAg = -\log [Ag^+] = -\log 10^{-1} = 1$$

Întrucît:

$$pH = -\log [H^+] = \log \frac{1}{[H^+]}$$

și

$$pOH = -\log [HO^-] = \log \frac{1}{[HO^-]},$$

în mod asemănător:

$$pAg = -\log [Ag^+] = \log \frac{1}{[Ag^+]} \text{ etc.}$$

Rezultă deci că:

$$[H^+] = 10^{-pH},$$

$$[HO^-] = 10^{-pOH},$$

$[Ag^+] = 10^{-pAg}$, etc. și, de aceea, pH, pOH, pAg, pNO_3 etc. se numesc *exponenți ionici.*

Același mod de exprimare se folosește și pentru constantele de disociere sau produsul ionic al apei.

Astfel pK_{H_2O} este logaritmul cu semn schimbat al produsului ionic al apei:

$$pK_{H_2O} = -\log K_{H_2O}$$

Expresia produsului ionic al apei pentru temperatura ambiantă este:

$$[H^+] \cdot [HO^-] = K_{H_2O} = 10^{-14}$$

Aplicînd logaritmii:

$$\log [H^+] + \log [HO^-] = \log K_{H_2O} = \log 10^{-14} = -14$$

și schimbînd semnele:

$$-\log [H^+] - \log [HO^-] = -\log K_{H_2O} = 14$$

Deci $pH + pOH = pK_{H_2O} = 14$

CALCULAREA pH

Calcularea pH la soluțiile acide sau bazice este în funcție de tăria acizilor și bazelor. În adevăr, cînd este vorba despre acizi și baze tari, conform teoriei noi asupra electroliților tari, toată cantitatea de acid sau de bază este disociată în ioni; cu alte cuvinte, numărul ionilor H^+ sau HO^- care rezultă prin disocierea electrolitică este egal cu numărul de molecule dizolvate, adică este egal cu concentrația acidului, respectiv a bazei (în cazul monoacizilor și monobazelor).

Scanned with OKEN Scanner

Cînd acizii sînt slabi și bazele sînt slabe, disocierea acestora fiind numai parțială, numărul ionilor H^+ și HO^- nu mai este egal cu numărul de molecule dizolvate, adică cu concentrația, și atunci trebuie să se țină seama de constanta de disociere a acidului, respectiv a bazei.

Acizi tari. Se consideră un acid tare HA, care se disociază complet:

$$HA \longrightarrow H^+ + A^-$$

În acest caz, numărul ionilor H^+ este egal cu numărul de molecule de acid dizolvate, căci pentru fiecare moleculă de HA dizolvată apare un ion H^+:

$$[H^+] = [HA]$$

$$pH = -\log [H^+], \text{ deci } pH = -\log [HA]$$

Dacă, de exemplu, HA este o soluție de acid centinormală, adică $[HA] = 0{,}01\ n = 10^{-2}$, atunci:

$$pH = -\log 10^{-2} = 2$$

Pentru a trece de la pH la pH_a se ține seamă de μ (tăria ionică), de f_{H^+} (coeficientul de activitate, după tabele) și de faptul că:

$$a_{H^+} = \mu \cdot f_{H^+}$$

$$\mu = \frac{0{,}01 \cdot 1^2 + 0{,}01 \cdot 1^2}{2} = 0{,}01 \text{ și } f_{H^+} = 0{,}90$$

deci:

$$a_{H^+} = 0{,}01 \cdot 0{,}90 = 9 \cdot 10^{-3}$$

și

$$pH_a = -\log a_{H^+} = -\log 9 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 9 = 2{,}05$$

sau

$$pH_a = pH - \log f_{H^+} = 2 - \log 9 \cdot 10^{-1} = 2 + 0{,}05 = 2{,}05$$

Se vede că în acest caz diferența dintre pH și pH_a este practic neglijabilă.

Pentru o soluție de acid monobazic în care concentrația acestuia este:

$$[HA] = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$[H^+] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ și } pH = 2{,}30$$

În această soluție:

$$\mu = 5 \cdot 10^{-3} \text{ și } f_{H^+} = 0{,}93$$

$$a_{H^+} = 4{,}65 \cdot 10^{-3} \text{ și } pH_a = 2{,}34$$

În acest caz, de asemenea, pH este practic egal cu pH_a.

Baze tari. Dacă se consideră o bază tare în soluție 0,001 n, adică $[BOH] = 10^{-3}$:

$$pOH = -\log [HO^-]$$

Scanned with OKEN Scanner

și cum baza este tare, deci complet disociată în ioni:

$$pOH = - \log [BOH] = - \log 10^{-3} = 3$$

$$pH + pOH = 14 \text{ și } pH = 14 - pOH$$

Deci:

$$pH = 14 - 3 = 11$$

Calcularea pH se poate face și în felul următor:

$$[HO^-] = 0{,}001 = 10^{-3}$$

și

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ și } pH = 11$$

Dacă baza tare este o soluție 0,025 n $\left(\frac{n}{40}\right)$, concentrația în ioni HO^- este:

$$[HO^-] = 0{,}025 = 2{,}5.10^{-2}$$

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2{,}5 \cdot 10^{-2}} = \frac{1 \cdot 10^{-12}}{2{,}5.} = 0{,}4 \cdot 10^{-12} = 4 \cdot 10^{-13}$$

și

$$pH = - \log 4 \cdot 10^{-13} = 13 - \log 4 = 12{,}4$$

În soluția de bază tare de mai sus, în care $[BOH] = 10^{-3}$ și $pH = 11$:

$$\mu = 0{,}001 \text{ și } f_{HO^-} = 0{,}97$$

deci:

$$a_{HO^-} = 0{,}001 \cdot 0{,}97 = 9{,}7 \cdot 10^{-4}$$

$$pOH_a = - \log 9{,}7 \cdot 10^{-4} = 3{,}02$$

și

$$pH_a = 14 - pOH_a$$

adică:

$$pH_a = 14 - 3{,}02 = 10{,}98$$

În mod asemănător se calculează pH_a și pentru al doilea exemplu.

Observație. Un acid HA, aflat în soluție în concentrație moleculară c, se disociază dînd naștere la echilibrul:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

În același timp intervine echilibrul ionic al apei:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

Dacă acidul este tare, disocierea lui este practic totală; el aduce deci ioni H^+ și A^- a căror concentrație este c, în timp ce concentrația ionilor H^+ ai apei capătă valoarea micșorată c_h.

Cum lichidul este electric neutru, concentrațiile totale ale ionilor negativi și pozitivi sînt echivalente, și deci:

$$c_{AH} + c_A = c + c_h = c_H$$

c_A și c fiind egale, se deduce:

$$c_h = c_{HO} = \frac{K_{H_2O}}{c_H} = \frac{K_{H_2O}}{c + c_h}$$

Scanned with OKEN Scanner

Rezolvarea ecuației de gradul al II-lea în c_h duce succesiv la:

$$c_h = -\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} + K_{H_2O}} = \frac{c}{2}\left(\sqrt{1 + \frac{4\,K_{H_2O}}{c^2}} - 1\right),$$

$$c_h \sim \frac{2\,K_{H_2O}}{c}.$$

Pentru soluții de acizi tari în concentrație nu prea mică, urmează că $c_H = c$ și, deci:

$$pH = -\log c, \text{ iar pentru baze tari: } pH = 14 + \log c$$

Totuși, aceste formule au un domeniu de aplicație relativ limitat, căci, la concentrații mai mari, activitatea ionilor H^+ și HO^- se separă numeric de concentrația lor și formulele trebuie modificate în acest sens.

Tabelul II permite o comparație între valorile obținute experimental și cele obținute prin calcul (înscrise în paranteze), după formulele indicate.

Tabelul II

Valorile pH calculate și determinate experimental la diferite concentrații pentru HCl și NaOH

c	log c	pH pentru HCl	pH pentru Na OH
1 (n)	0	0,10(0)	14,05(14)
10^{-1} (0,1n)	—1	1,07(1)	13,07(13)
10^{-2} (0,01n)	—2	2,02(2)	12,12(12)
10^{-3} (0,001n)	—3	3,01(3)	11,13(11)
10^{-4} (0,0001n)	—4	4,01(4)	—

Din tabel se vede că pentru concentrațiile obișnuite în practica analitică pH experimental este practic egal cu pH calculat.

Acizi slabi. S-a arătat că în cazul monoacizilor slabi numărul ionilor H^+ existenți în soluție nu este egal cu numărul moleculelor de acid dizolvate, deoarece disocierea acestuia este numai parțială. În acest caz trebuie să se țină seama de constanta de disociere a acidului:

$$HA \rightleftarrows A^- + H^+$$

și la echilibru:

$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{[HA]}.$$

Din ecuația de disociere se vede că:

$$[H^+] = [A^-],$$

căci pentru fiecare moleculă de acid disociată apare un anion A^- și un ion H^+.

Rezultă că valoarea constantei de disociere K_a nu se schimbă, dacă în locul produsului $[A^-]\cdot[H^+]$ se scrie:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{[HA]} \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pe de altă parte, [HA] — adică numărul de molecule rămase nedisociate — este egal cu concentrația totală de acid existentă în soluție (c) din care sè scade numărul de molecule disociate, numărul acestora din urmă fiind egal cu numărul ionilor H^+ care apar în soluție, căci pentru fiecare moleculă de acid HA disociată apare un ion H^+.

Deci: $$[HA] = c - [H^+]$$

și $$K_a = \frac{[H^+]^2}{c-[H^+]}$$ [1] (2)

Deoarece acizii slabi disociază sub 3%, diferența $c - [H^+]$ este foarte apropiată de valoarea lui c și atunci, pentru simplificarea calculelor, se poate scrie, făcînd doar o eroare care poate fi neglijată, că:

$$c - [H^+] = c$$

și relația (2) devine:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{c} \text{ de unde } [H^+]^2 = K_a \cdot c \text{ și } [H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}\ .$$

Pentru a trece de la $[H^+]$ la pH se aplică logaritmii, ținînd seamă de funcția pH: $pH = -\log [H^+]$

$$pH = -\log \sqrt{K_a \cdot c} = -\frac{1}{2}(\log K_a + \log c) = -\frac{1}{2}\log K_a - \frac{1}{2}\log c$$

Dar $-\log K_a$ (prin analogie cu pH) se însemnează cu pK_a și reprezintă exponentul constantei de disociere a acidului.

$$-\log K_a = pK_a$$

deci:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\log c}$$

După această formulă se calculează pH al unei soluții de acid slab de concentrație c și constanta K_a.

Baze slabe. Pentru calcularea pH la soluții de monobaze slabe se urmează același raționament.

Se consideră cazul general al unei baze slabe BOH, care se disociază parțial:

$$BOH \rightleftarrows B^+ + HO^-$$

---

[1] Din relația (2) se obține:

$$[H^+]^2 + K_a\,[H^+] - K_a \cdot c = 0$$

sau: $$[H^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot c}$$

Totuși, pentru acizii mai slabi, termenul $\frac{K_a^2}{4}$ poate fi neglijat, iar, pentru acizi foarte slabi, cu $K_a < 10^{-5}$ se poate neglija și termenul $-\frac{K_a}{2}$, astfel că:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c}$$

La echilibru:

$$K_b = \frac{[B^+][HO^-]}{[BOH]} = \frac{[HO^-]^2}{[BOH]} = \frac{[HO^-]^2}{c - [HO^-]} = \frac{[HO^-]^2}{c} \quad ^1$$

Deci:

$$K_b = \frac{[HO^-]^2}{c} \quad \text{de unde} \quad [HO^-]^2 = K_b \cdot c \quad \text{și} \quad [HO^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

Se deduce valoarea pOH:

$$pOH = -\log\sqrt{K_b \cdot c} = -\frac{1}{2}(\log K_b + \log c) = -\frac{1}{2}\log K_b - \frac{1}{2}\log c.$$

$$pOH = \frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log c$$

Ținînd seamă de relația dintre pH și pOH:

$$pH + pOH = 14 \quad \text{și} \quad pH = 14 - pOH$$

rezultă:

$$pH = 14 - \left(\frac{1}{2}pK_b - \frac{1}{2}\log c\right)$$

adică:

$$\boxed{pH = 14 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\log c}$$

După această formulă se calculează pH al unei soluții de bază slabă de concentrație c și constantă K_b.

Exemplul 1. Se cere să se afle valoarea pH într-o soluție de CH_3COOH 0,1 n.

În acest caz:

$$c = 0{,}1 = 10^{-1}$$

$$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \quad \text{și} \quad pK_a = -\log 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 4{,}75$$

Se introduc valorile c și pK_a în relația care dă pH al soluției și se obține:

$$pH = \frac{1}{2}4{,}75 - \frac{1}{2}\log 10^{-1} = 2{,}37 + 0{,}5 = 2{,}87$$

---

[1] Din relația:

$$K_b = \frac{[HO^-]^2}{c - [HO^-]}$$

se obține:

$$[HO^-]^2 + K_b[HO^-] - K_b \cdot c = 0$$

sau:

$$[HO^-] = -\frac{K_b}{2} + \sqrt{\frac{K_b^2}{4} + K_b \cdot c}$$

și dacă se neglijează termenii $\frac{K_b^2}{4}$ și $-\frac{K_b}{2}$ se obține:

$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

Exemplul 2. Se cere să se afle pH într-o soluție de acid slab 0,2 n, al cărui grad de disociere este 3,2%.

În acest caz:

$$[H^+] = 0{,}2 \cdot \frac{3{,}2}{100} = 0{,}2 \cdot 0{,}032 = 0{,}0064$$

$$[H^+] = 6{,}4 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = -\log 6{,}4 \cdot 10^{-3} = 3 - \log 6{,}4 = 2{,}20$$

Exemplul 3. Se cere să se afle valoarea pH într-o soluție de bază slabă 0,1 n (deci $c = 10^{-1}$), cu $K_b = 10^{-5}$ (deci $pK_b = 5$).

Aplicînd formula indicată mai sus se obține:

$$pH = 14 - 2{,}5 - 0{,}5 = 11$$

Se poate calcula pH și în alt mod:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[HO^-]$$

de unde:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]}$$

S-a arătat că la bazele slabe:

$$[HO^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$$

deci:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{K_b \cdot c}}$$

În cazul considerat:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-1} \cdot 10^{-5}}} = \frac{10^{-14}}{\sqrt{10^{-6}}} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11}$$

și $pH = 11$.

Poliacizi. Se consideră acidul bibazic H_2A, care are două trepte de disociere:

$$H_2A \rightleftarrows HA^- + H^+ \text{ cu } k_1 = \frac{[HA^-]\,[H^+]}{[H_2A]}$$

$$HA^- \rightleftarrows A^{2-} + H^+ \text{ cu } k_2 = \frac{[A^{2-}]\,[H^+]}{[HA^-]}$$

În general, acizii bibazici se disociază la prima treaptă mult mai puternic decît la cea de-a doua, așa că se poate calcula concentrația ionilor H^+ într-o soluție de acid bibazic *pur*, ținînd seama numai de valoarea constantei k_1. Se aplică deci formula:

$$[H^+] = \sqrt{Ka_1 \cdot c}$$

Scanned with OKEN Scanner

și se calculează apoi valoarea pH:

$$pH = -\frac{1}{2}\log k_1 - \frac{1}{2}\log c$$

adică

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}pk_1 - \frac{1}{2}\log c}$$

De exemplu, o soluție saturată de acid carbonic are o concentrație de $5 \cdot 10^{-2}$ moli/l.

$$k_1 = 3{,}7 \cdot 10^{-7} \quad \text{și} \quad pk_1 = 6{,}44$$

$$pH = \frac{1}{2}\,6{,}44 - \frac{1}{2}\log 5 \cdot 10^{-2} = 3{,}22 + 0{,}65 = 3{,}87$$

Polibaze. În cazul unei baze biacide se aplică formula cunoscută:

$$[HO^-] = \sqrt{Kb_1 \cdot c}$$

din care se deduce pOH:

$$pOH = \frac{1}{2}pk_1 - \frac{1}{2}\log c$$

și apoi se calculează pH ținînd seamă de relația dintre pH și pOH:

$$pH = 14 - pOH$$

adică:

$$pH = 14 - \left(\frac{1}{2}pk_1 - \frac{1}{2}\log c\right)$$

deci:

$$\boxed{pH = 14 - \frac{1}{2}pk_1 + \frac{1}{2}\log c}$$

Prin urmare, calcularea pH la acizii polibazici și la bazele poliacide se poate face la fel ca pentru acizii monobazici și bazele monoacide, ținînd seamă de disocierea acidului, respectiv a bazei, în prima treaptă (k_{a_1}, respectiv k_{b_1})[1] și neglijînd disocierea mică în treptele următoare.

Se atrage atenția că acest fel de calcul se poate folosi în practică numai în cazul cînd constanta corespunzătoare primei trepte de disociere diferă mult de următoarea și numai dacă soluția nu este prea diluată.

---

[1] În felul acesta:

$$[H^+] = -\frac{Ka_1}{2} + \sqrt{\frac{K_{a_1}^2}{4} + Ka_1 \cdot c} \quad \text{sau} \quad [H^+] = \sqrt{Ka_1 \cdot c}$$

și

$$[HO^-] = -\frac{Kb_1}{2} + \sqrt{\frac{K_{b_1}^2}{4} + Kb_1 \cdot c} \quad \text{sau} \quad [HO^-] = \sqrt{K_{b_1} \cdot c}$$

Exerciţii. Exemplul 1. Determinarea constantei de ionizare în funcţie de valoarea pH. Constanta K_a, caracteristică pentru acizi (constanta de disociere sau de ionizare sau de aciditate), se poate determina experimental, prin măsurarea pH al soluţiilor de acizi.

S-a arătat că pH al unei soluţii 0,1 n de CH_3COOH are valoarea 2,87. Pentru a calcula constanta de disociere, se ţine seamă că prin ionizarea CH_3COOH se formează cantităţi egale de ioni H^+ şi CH_3COO^- şi, întrucît cantitatea de ioni H^+ care rezultă din disocierea apei este neglijabilă faţă de cantitatea totală din soluţie, se poate scrie:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = \text{antilog } (-2,87) = 1,34 \cdot 10^{-3}$$

Concentraţia $[CH_3COOH]$ este deci $0,100 - 0,001 = 0,099$ şi valoarea constantei de disociere este:

$$K_a = \frac{(1,34 \cdot 10^{-3})^2}{0,099} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

Exemplul 2. Concentraţia în ioni H^+ a unui acid slab în soluţie normală. Concentraţia ionilor H^+ a unui acid slab, care nu conţine alţi electroliţi capabili să reacţioneze cu el sau cu ionii lui, este aproximativ egală cu rădăcina pătrată a constantei lui de disociere.

Se consideră o soluţie normală de HCN, a cărei constantă de disociere este $K_a = 4 \cdot 10^{-10}$.

Dacă $[H^+] = x$, deci şi $[CN^-] = x$, atunci $[HCN] = 1 - x$ şi legea maselor dă:

$$\frac{x^2}{1 - x} = K_a = 4 \cdot 10^{-10}$$

Se poate prevedea că x este mult mai mic decît 1, deoarece acidul este foarte puţin ionizat, şi deci, se poate înlocui $1 - x$ prin 1 (fără a ţine seamă de mica diferenţă dintre $[HCN]$ şi concentraţia totală în ioni CN^-) şi atunci:

$$x^2 = 4 \cdot 10^{-10}$$

şi

$$x = 2 \cdot 10^{-5} = [H^+]$$

Faptul că s-a neglijat aci ionizarea apei îşi găseşte justificarea şi în faptul că $[H^+]$ este de 200 de ori mai mare decît în apa pură.

Pentru CH_3COOH (în soluţie normală) se obţine la fel:

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = (1,8 \cdot 10^{-5}) \frac{1}{2} = 4,2 \cdot 10^{-3}$$

Săruri acide. Dacă la acidul H_2A se adaugă un echivalent de bază BOH se obţine sarea acidă BHA. Această sare se poate considera complet disociată în soluţie apoasă; ionul HA^- rezultat se disociază, la rîndul lui, însă incomplet, din cauză că a doua funcţie acidă este relativ slabă. În soluţie se vor suprapune, deci, următoarele echilibre:

$$BHA \rightleftarrows HA^- + B^+$$

$$HA^- \rightleftarrows A^{2-} + H^+$$

$$HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A$$

Scanned with OKEN Scanner

care duc la relațiile de mai jos, în care c este concentrația moleculară a sării acide, K_1 și K_2 sînt cele două constante de aciditate, cu $K_1 > K_2$:

$$c_B = c \tag{1}$$

$$c_A \cdot c_H = K_2 \cdot c_{HA} \tag{2}$$

$$c_{HA} \cdot c_H = K_1 \cdot c_{H_2A} \tag{3}$$

La acestea se adaugă altele două, determinate de condițiile de electroneutralitate și de conservare a maselor:

$$c_B + c_H = c_{OH} + 2\, c_A + c_{HA} \tag{4}$$

$$c = c_{H_2A} + c_{HA} + c_A \tag{5}$$

În acest mediu acid, concentrația c_{OH} este extrem de mică și poate fi neglijată, de unde:

$$c + c_H = 2c_A + c_{HA} \tag{4'}$$

Scăzînd (5) din (4') membru cu membru, se obține final:

$$c_H = c_A - c_{H_2A}$$

Cei doi termeni din membrul al doilea se pot calcula plecînd de la (2) și (3), de unde:

$$c_H = \frac{K_2 \cdot c_{HA}}{c_H} - \frac{c_H \cdot c_{HA}}{K_1} \; ; \quad c_H^2 \frac{K_1 + c_{HA}}{K_1} = K_2 \cdot c_{HA} \, ,$$

$$c_H = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c_{HA}}{K_1 + c_{HA}}} \sim \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}}$$

în care aproximația $c_{HA} = c$ este motivată de disocierea foarte slabă a celei de-a doua funcții acide, care lasă aproape nemodificați toți ionii HA^- provenind din disocierea sării acide BHA.

Cînd K_1 este foarte mic față de c, de exemplu a suta parte din c, se poate ajunge la o formulă simplificată și se poate deci scrie succesiv:

$$c_H = \sqrt{K_1 \cdot K_2}$$

și

$$pH = -\frac{1}{2} \log K_1 - \frac{1}{2} \log K_2 = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \,*$$

Dacă nu, în general, se va obține:

$$c_H = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \sqrt{\frac{c}{K_1 + c}}$$

și

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) - \frac{1}{2} \log c + \frac{1}{2} \log (K_1 + c)$$

---

* Vezi și la hidroliza sărurilor acide, care duce la aceeași formulă de calcul.

Scanned with OKEN Scanner

În general, formula simplificată are un domeniu de aplicație limitat, mai ales dacă prima funcție acidă este destul de puternică. Aceasta se poate demonstra calculînd c_H și pH pentru soluții de oxalat acid de sodiu și tartrat acid de sodiu în concentrații variabile: $c = 0,1$; $c = 0,01$ și $c = 0,001$.

$$\begin{matrix}\text{COOH}\\|\\\text{COOH}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}K_1 = 3,8\cdot10^{-2}\\K_2 = 4,9\cdot10^{-5}\end{matrix}\right. \qquad \begin{matrix}\text{COOH}\\|\\\text{(CHOH)}_2\\|\\\text{COOH}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}K_1 = 9,7\cdot10^{-4}\\K_2 = 9\cdot10^{-5}\end{matrix}\right.$$

		$c = 0,1$	$c = 0,01$	$c = 0,001$
COONa | COOH	$c_H = \sqrt{K_1 \cdot K_2} =$	$1;36\cdot10^{-3}$ (pH = 2,86)		
	$c_H = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}} =$	$1,17\cdot10^{-3}$ (pH = 2,93)	$6\cdot10^{-4}$ (pH = 3,23)	$2,1\cdot10^{-4}$ (pH = 3,67)

		$c = 0,1$	$c = 0,01$	$c = 0,001$
COONa | (CHOH)$_2$ | COOH	$c_H = \sqrt{K_1 \cdot K_2} =$	$2,95\cdot10^{-4}$ (pH = 3,53)		
	$c_H = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}} =$	$2,94\cdot10^{-4}$ (pH = 3,53)	$2,8\cdot10^{-4}$ (pH = 3,55)	$2,1\cdot10^{-4}$ (pH = 3,67)

Scanned with OKEN Scanner

PRODUSUL DE SOLUBILITATE

S-a arătat în altă parte că reacția de precipitare, care are loc între două substanțe în soluție, este o reacție de schimb între ioni din care rezultă un produs greu solubil.

Trebuie precizat că acesta este cazul general, cînd în urma unei reacții de dublu schimb are loc formarea unui corp greu solubil, care iese din soluție sub formă solidă. Dar sînt și alte tipuri de reacții în care apar corpi greu solubili; de exemplu, în reacția de oxidare-reducere dintre azotatul de argint și sulfatul feros:

$$3FeSO_4 + 3AgNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + 3Ag$$

Formarea precipitatelor se poate explica prin teoria ionilor și aplicarea legii maselor. Pentru aceasta este nevoie de noțiunea de produs de solubilitate.

Considerăm, ca exemplu, precipitarea clorurii de argint atunci cînd se amestecă o soluție de clorură de sodiu cu una de azotat de argint:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3$$

Din punctul de vedere al teoriei ionilor este de arătat că formarea moleculelor de clorură de argint în stare solidă are loc în toate cazurile cînd ionii Ag^+ și Cl^- se găsesc în prezență, în anumite concentrații.

Cum ceilalți ioni sînt fără influență asupra fenomenului, reacția de mai jos poate fi formulată astfel:

$$(Na^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgCl + (Na^+ + NO_3^-)$$

sau mai simplu:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl$$

Concentrațiile ionilor capabili să dea naștere fenomenului de precipitare sînt determinate de solubilitatea precipitatului care se formează.

După cum se știe, nu există precipitate absolut insolubile și W. Ostwald a arătat că nici o reacție de precipitare nu este completă. Aceasta înseamnă că din orice substanță așa-zisă insolubilă, o cantitate mică trece în soluție, formînd o soluție saturată.

O soluție saturată de clorură de argint conține ioni Ag^+ și Cl^- pe lîngă foarte puține molecule de AgCl dizolvate, dar nedisociate, alături de molecule de clorură de argint solidă.

Într-o soluție apoasă saturată a unui electrolit greu solubil, în prezența fazei solide a electrolitului respectiv, cele trei părți se află în echilibru, adică deosebim două echilibre: unul de dizolvare:

$$\underset{\text{solidă}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{dizolvată}}{AgCl \cdot m\, H_2O}$$

și unul de disociere:

$$AgCl \cdot m\, H_2O \rightleftarrows Ag^+ \cdot n\, H_2O + Cl^- \cdot p\, H_2O$$

Așadar, ionii Ag^+ și Cl^- sînt în echilibru de atracție electrostatică în substanța solidă și, de altă parte, în echilibru cu moleculele polare ale apei (dizolvantului), în soluție.

Acest din urmă echilibru se poate reprezenta în formă simplificată astfel:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

În formă globală, obținem:

$$\underset{\text{solidă}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{dizolvată}}{AgCl} \rightleftarrows \underbrace{Ag^+ + Cl^-}_{\text{disociată}}$$

La temperatura dată, cantitatea de substanță solidă în contact cu soluția saturată rămîne neschimbată. Atunci și concentrația porțiunii dizolvate și nedisociate are o valoare determinată și constantă la rîndul ei. Pe de altă parte, porțiunea dizolvată și nedisociată se află în echilibru cu porțiunea dizolvată și disociată în ioni.

Moleculele nedisociate, fiind în concentrație foarte mică, se obișnuiește adeseori să se exprime echilibrul între moleculele fazei solide și ionii substanței.

Concentrația fazei solide este constantă și egală cu tensiunea ei de dizolvare.

Considerăm echilibrul între moleculele dizolvate dar nedisociate și ionii rezultați prin disociere.

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad (1)$$

Aplicînd legea acțiunii maselor la acest echilibru se obține:

$$K = \frac{[Ag^+]\,[Cl^-]}{[AgCl]} \qquad (2)$$

în care K este constanta de echilibru.

Avînd o soluție saturată de clorură de argint, corp foarte puțin solubil, concentrațiile la echilibru sînt foarte mici. În general, concentrațiile la echilibru sînt cu atît mai mici cu cît corpul este mai puțin solubil.

Concentrația moleculelor de clorură de argint dizolvate dar nedisociate, în soluția saturată, este o valoare foarte mică și constantă.

Dacă în expresia (2) trecem această valoare în primul membru se obține:

$$K\,[AgCl] = [Ag^+]\,[Cl^-] \qquad (3)$$

Această relație este o egalitate în care primul termen este o constantă, deoarece K este constanta de echilibru și [AgCl] concentrația de saturare,

Scanned with OKEN Scanner

deci o altă constantă. De aci rezultă că și termenul al doilea al egalității este tot o constantă.

Înlocuind produsul celor două constante K [AgCl] cu P_s (produsul de solubilitate) se obține:

$$P_s = [Ag^+]\,[Cl^-] \qquad (4)$$

Prin urmare, *produsul de solubilitate* este produsul concentrației ionilor în care corpul se disociază într-o soluție saturată, la temperatura dată.

Produsul de solubilitate se poate determina măsurînd conductometric concentrația ionilor Cl^- și Ag^+ în soluția saturată.

În cazul electroliților foarte puțin solubili, P_s se poate determina cu ușurință, pentru că soluția conține electrolitul sub formă practic complet disociată (căci el se găsește într-o soluție foarte diluată, coeficientul său de solubilitate fiind foarte mic).

În cazul unui electrolit binar, cum este AgCl, concentrațiile ionilor Ag^+ și Cl^- sînt egale:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = c$$

și deci:

$$P_s = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 = c^2$$

Pentru determinarea concentrației c se măsoară conductibilitatea x a soluției apoase saturate a electrolitului greu solubil și se compară cu conductibilitatea echivalentă limită $\Lambda\infty = 54{,}3 + 65{,}5 = 119{,}8$, care se poate calcula teoretic ținînd seama de mobilitatea ionilor Ag^+ și Cl^-.

Se obține astfel concentrația echivalentă, în raport cu cele două valori după:

$$\Lambda = \frac{x}{n} 1\,000 \ (\text{mho} \cdot \text{cm}^2)$$

putîndu-se identifica Λ cu $\Lambda\infty$ (din cauza diluției foarte mari).

După numeroase determinări, Kohlrausch a reușit să găsească solubilitatea (τ) și concentrațiile (c) de saturare (concentrația anionilor și cationilor), precum și produsul de solubilitate pentru cîteva substanțe binare întîlnite în analiza calitativă (tabelul I).

Tabelul I

Electrolitul greu solubil	Solubilitatea (grame subst. anhidră la 100 g soluție)	Concentrație de saturare (moli sare sau cation-gram ori anion-gram la litru)	P_S
AgCl	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
AgBr	$8{,}4 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}0 \cdot 10^{-13}$
AgJ	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}5 \cdot 10^{-16}$
Ag_2S	circa 10^{-16}	circa 10^{-17}	$1{,}0 \cdot 10^{-51}$
$SrSO_4$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$
$PbSO_4$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-8}$
$BaSO_4$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	$1{,}0 \cdot 10^{-10}$
$CaCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$
FeS	circa 10^{-8}	circa 10^{-9}	circa 10^{-18}

Scanned with OKEN Scanner

Se constată diferențe destul de mari.

La expresia produsului de solubilitate se poate ajunge și pe cale cinetică. Pentru aceasta, se consideră o unitate din suprafața fazei solide. Pe această suprafață, o porțiune x va fi ocupată de cationi, iar diferența 1—x va fi ocupată de anioni.

Cationii se vor desprinde de pe suprafața solidului cu o viteză, care este proporțională cu suprafața (x) ocupată de ei:

$$V_1 = k_1 \cdot x \tag{5}$$

V_1 = viteza de desprindere a cationilor.
k_1 = constanta de proporționalitate.
x = suprafața de solid ocupată de cationi.

Procesul este reversibil (echilibru dinamic), ceea ce înseamnă că ionii pozitivi se vor redepune pe suprafața solidului, viteza de depunere fiind dată de relația:

$$V_2 = k_2 \ (1 - x)) \cdot [Ag^+] \tag{6}$$

Din această relație rezultă că viteza de depunere este proporțională cu concentrația în cationi ($[Ag^+]$) și cu suprafața (1—x) ocupată de anioni. (Cationii vor fi atrași de ionii încărcați cu electricitate de semn contrar.)

La stabilirea echilibrului dinamic între faza solidă și ionii din soluție, cele două viteze, V_1 și V_2 vor fi egale

$$V_1 = V_2$$

Înlocuind valorile din relațiile (5) și (6) se obține:

$$k_1 \cdot x = k_2 \ (1 - x) \cdot [Ag^+] \tag{7}$$

În mod asemănător, anionii se vor desprinde de pe suprafața solidului cu o viteză proporțională cu suprafața ocupată de ei:

$$V_3 = k_3 \cdot (1 - x) \tag{8}$$

și se vor depune pe suprafața solidului cu o viteză proporțională cu concentrația anionilor și cu suprafața ocupată de cationi:

$$V_4 = k_4 \cdot x \cdot [Cl^-] \tag{9}$$

La echilibru, vitezele vor fi egale:

$$V_3 = V_4$$

și, înlocuind valorile lor din relațiile (8) și (9), se obține:

$$k_3 \ (1 - x) = k_4 \cdot x \cdot [Cl^-] \tag{10}$$

Înmulțind între ele relațiile (7) și (10) se obține:

$$k_1 \cdot x \cdot k_3 (1 - x) = k_2 \ (1 - x) \cdot [Ag^+] \cdot k_4 \cdot x \cdot [Cl^-] \tag{11}$$

Scriind egalitatea sub formă de proporție și reducînd termenii asemenea se obține:

$$\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} = [Ag^+] \ [Cl^-] \tag{12}$$

Raportul constantelor $\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}$ este tot o constantă, care reprezintă produsul de solubilitate P_s:

$$P_s = [Ag^+] \ \ [Cl^-]$$

Scanned with OKEN Scanner

Fiecare substanță greu solubilă se caracterizează prin valoarea produsului de solubilitate, care variază cu temperatura.

Prin generalizare, expresia produsului de solubilitate pentru un compus binar este:

$$\underset{\text{solid}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{dizolvat}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{disociat}}{B^+ + A^-}$$

și aplicînd legea acțiunii maselor de obține:

$$K = \frac{[B^+]\,[A^-]}{[BA]}$$

$$K\,[BA] = [B^+] \cdot [A^-]$$

$$P_s = [B^+] \cdot [A^-] \qquad (13)$$

Dacă substanța este formată din mai mulți ioni (B_mA_n), expresia produsului de solubilitate devine:

$$\underset{\text{solidă}}{B_m A_n} \rightleftarrows \underset{\text{dizolvată}}{B_m A_n} \rightleftarrows \underset{\text{disociată}}{m\ B^{n+} + n\ A^{m-}}$$

$$K = \frac{[B^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n}{[B_m A_n]}$$

$$K \cdot [B_m A_n] = [B^{n+}]^m\,[A^{m-}]^n$$

$$P_s = [B^{n+}]^m\,[A^{m-}]^n \qquad (14)$$

Legată de noțiunea de produs de solubilitate este solubilitatea (vezi soluții).

Se știe că un precipitat poate fi caracterizat, atît prin valoarea produsului de solubilitate, cît și prin solubilitatea lui, care se exprimă de obicei în moli la litru.

De aceea, uneori este nevoie să se stabilească legătura între aceste două valori.

Pentru a stabili această legătură considerăm la început produsul AgCl.

În soluție apoasă se stabilesc echilibrele:

$$\underset{\text{solidă}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{dizolvată}}{AgCl} \rightleftarrows \underset{\text{disociată}}{Ag^+ + Cl^-}$$

Ținînd seama că acest compus este o sare, concentrația în molecule nedisociate poate fi considerată ca extrem de mică și deci se poate scrie echilibrul între starea solidă și ionii în care disociază clorura de argint în soluție apoasă:

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

Dar se constată că din fiecare moleculă de clorură de argint rezultă, prin disociere electrolitică, cîte un ion Ag^+ și Cl^-, deci concentrațiile ionilor în soluția saturată de clorură de argint sînt egale cu concentrația moleculelor de AgCl dizolvate:

$$[Ag^+] = [AgCl_d]$$

$$[Cl^-] = [AgCl_d]$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum concentrația moleculelor de clorură de argint în soluția saturată reprezintă S, adică solubilitatea produsului, se poate scrie:

$$[Ag^+] = S$$

$$[Cl^-] = S$$

Produsul de solubilitate a clorurii de argint este:

$$P_{s\,AgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

Înlocuind valorile concentrațiilor ionilor prin S se obține:

$$P_{s\,AgCl} = S \cdot S = S^2$$

deci:

$$P_s = S^2 \quad \text{sau:} \quad S_{AgCl} = \sqrt{P_{s\,AgCl}}\,^{1}$$

Ținînd seama că $P_{s\,AgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$, solubilitatea calculată este:

$$S = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 10^{-4{,}89}$$

Aceasta înseamnă totodată, așa cum s-a arătat mai sus, că și:

$$[Ag^+] = 10^{-4{,}89}$$

$$[Cl^-] = 10^{-4{,}89}$$

Exprimîndu-se prin valorile logaritmice cu semn schimbat, se obțin:

$$-\log\,[Ag^+] = p\,Ag = 4{,}89$$

$$-\log\,[Cl^-] = p\,Cl = 4{,}89$$

$$-\log\,S \quad = p\,S = 4{,}89$$

Considerîndu-se cazul general al unui compus (precipitat) binar, se poate scrie:

$$\begin{array}{ccccc} B\,A & \rightleftarrows & B^+ & + & A^- \\ S. & & S & & S \end{array}$$

$$P_{sBA} = [B^+]\,[A^-]$$

$$P_{sBA} = S \cdot S = S^2$$

de unde:

$$S = \sqrt{P_{sBA}}$$

Dacă electrolitul greu solubil (precipitatul) este format din mai mulți ioni, avînd valențe diferite (B_mA_n), prin disolvarea unei molecule de B_mA_n se formează m cationi B^{n+} și n anioni A^{m-}. Notînd solubilitatea electrolitului greu solubil B_mA_n cu S moli/l, se vor forma m S ioni-gram/l de cationi B^{n+} și n S ioni-gram/l de anioni A^{m-}:

$$\begin{array}{ccccc} B_mA_n & \rightleftarrows & m\,B^{n+} & + & n\,A^{m-} \\ S & & m\,S & & n\,S \end{array}$$

---

[1] Este de observat că în mod normal ar trebui să se considere activitățile ionilor Ag^+ și Cl^-. Dar cum AgCl este foarte puțin solubilă, tăria ionică a soluției este mică (tăria ionică a unei soluții 0,01 m de electrolit binar, format din ioni monovalenți, este = 0,01). De aceea este permis ca să se lucreze cu concentrații în loc de activități, căci erorile care se fac astfel sînt neînsemnate față de exigențele practice curente.

Scanned with OKEN Scanner

Produsul de solubilitate a acestui electrolit greu solubil (precipitat) este dat de relaţia:

$$P_s = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Înlocuindu-se concentraţiile ionilor prin egalităţile lor, se obţine:

$$P_s = [m \cdot S]^m [n \cdot S]^n$$

sau

$$P_s = m^m \cdot S^m \cdot n^n \cdot S^n$$

$$P_s = S^{m+n} \cdot m^m \cdot n^n$$

de unde:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}}$$

De exemplu:

Ag_2CrO_4

$$P_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

$$S = \sqrt[2+1]{\frac{1{,}1 \cdot 10^{-12}}{2^2 \cdot 1}} = \sqrt[3]{2{,}75 \cdot 10^{-13}}$$

$$S = 10^{-4{,}18}$$

$$pS = 4{,}18$$

EFECTUL pH ASUPRA SOLUBILITĂŢII

Pentru purificarea şi clarificarea apei se adăugă uneori sulfat de aluminiu cu scopul de a se forma un precipitat gelatinos de hidroxid de aluminiu, care reţine particulele în suspensie.

Dacă apa are pH = 7, cît aluminiu rămîne în soluţie?

$$P_{s\,Al(OH)_3} = [Al^{3+}] [HO^-]^3 = 1{,}9 \cdot 10^{-33}$$

La pH = 7, concentraţia ionilor HO^- este:

$$[HO^-] = 10^{-7}$$

şi

$$[Al^{3+}] [10^{-7}]^3 = P_s = 1{,}9 \cdot 10^{-33}$$

de unde:

$$[Al^{3+}] = \frac{1{,}9 \cdot 10^{-33}}{10^{-21}} = 1{,}9 \cdot 10^{-12}$$

Deci $1{,}9 \cdot 10^{-12}$ ioni-gram de aluminiu sau, înmulţind cu 27 (greutatea atomică), $0{,}51 \cdot 10^{-10}$ g de aluminiu rămîn în soluţie la litrul de apă.

CALCULAREA PRODUSULUI DE SOLUBILITATE

Pentru a calcula produsul de solubilitate, se porneşte de la solubilitatea electrolitului greu solubil exprimată în moli la litru sau în grame la litru.

În cazul unui electrolit binar greu solubil BA, disocierea are loc după schema:

$BA \rightleftarrows B^+ + A^-$, de unde se vede că $[B^+] = [A^-]$

Scanned with OKEN Scanner

și solubilitatea molară a electrolitului binar este:

$$S = [B^+] = [A^-],$$

iar

$$P_s = [B^+]\,[A^-] = S^2$$

Exemplu. Solubilitatea clorurii de argint este:

$$S = [Ag^+] = [Cl^-] = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ moli/l}$$

și

$$P_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = (1{,}3 \cdot 10^{-5})^2 = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

În cazul unui electrolit greu solubil de tipul B_2A, disocierea are loc după schema:

$$B_2A \rightleftarrows 2\ B^+ + A^{2-}$$

și

$$S = \frac{1}{2}\,[B^+] = [A^{2-}],$$

deci

$$P_s = [B^+]^2\,[A^{2-}] = 4\,[A^{2-}]^3 = 4\,S^3$$

Exemplul 1. Solubilitatea cromatului de argint este 0,0215 g la litru de apă, la temperatura camerei, iar greutatea lui moleculară este 331,77. Deci solubilitatea molară a cromatului de argint este:

$$\frac{0{,}0215}{331{,}77} = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$$

Molecula de Ag_2CrO_4 se disociază în ioni după schema:

$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2\ Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

și concentrația ionului CrO_4^{2-} este deci egală cu solubilitatea molară a Ag_2CrO_4, căci din fiecare moleculă se formează un ion CrO_4^{2-}. Concentrația ionului Ag^+ este de două ori mai mare, deoarece dintr-o moleculă de Ag_2CrO_4 se formează doi ioni Ag^+.

Se poate scrie:

$$[CrO_4^{2-}] = 6{,}5 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = 2 \times 6{,}5 \cdot 10^{-5} = 13 \cdot 10^{-5}$$

Prin urmare, produsul de solubilitate al Ag_2CrO_4 este:

$$P_s = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}] = (13 \cdot 10^{-5})^2 \times (6{,}5 \cdot 10^{-5}) = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

sau

$$P_s = 4S^3 = 4(6{,}5 \cdot 10^{-5})^3 = 4(275 \cdot 10^{-15}) = 4(2{,}75 \cdot 10^{-13}) = 11 \cdot 10^{-13} = 1{,}1 \cdot 10^{-12}$$

Exemplul 2. Solubilitatea clorurii mercuroase Hg_2Cl_2 (calomel) este 3.10^{-5} g la 100 ml.

Care este valoarea produsului ei de solubilitate?

Ce volum de soluție de NaCl 0,01 m este necesar pentru a dizolva cantitatea de clorură mercuroasă solubilă într-un litru de apă curată?

Solubilitatea este $3 \cdot 10^{-4}$ g/litru

sau:

$$\frac{3 \cdot 10^{-4}}{472{,}1} = 0{,}64 \cdot 10^{-6} \text{ moli/litru}$$

(472,1 este greutatea moleculară a Hg_2Cl_2).

Din disocierea unei molecule de Hg_2Cl_2 rezultă un ion Hg_2^{2+} și doi ioni Cl^- și concentrațiile ionilor sînt deci:

$$[Hg_2^{2+}] = 0{,}64 \cdot 10^{-6}$$
$$[Cl^-] = 1{,}28 \cdot 10^{-6}$$

și produsul de solubilitate este:

$$P_{sHg_2Cl_2} = [Hg_2^{2+}]\,[Cl^-]^2 = 1 \cdot 10^{-18}$$

Într-un litru de apă curată se pot dizolva $0{,}64 \cdot 10^{-6}$ moli de calomel. Concentrația ionilor Cl^- într-o soluție de NaCl 0,01 m este: $[Cl^-] = 0{,}01$, așa că, dacă se saturează această soluție cu calomel, concentrația ionilor Hg_2^{2+} este dată de:

$$[Hg_2^{2+}] \cdot (0{,}01)^2 = P_s = 1 \cdot 10^{-18}$$

$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-18}}{(0{,}01)^2} = \frac{1 \cdot 10^{-18}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-14}$$

Deci, solubilitatea calomelului în soluția 0,01 m de NaCl este de $\frac{1 \cdot 10^{-14}}{0{,}64 \cdot 10^{-6}} = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$ ori mai mică decît în apă curată și, în consecință, un volum de $0{,}64 \times 10^8$ l, adică 64 milioane de litri, sînt necesari pentru a dizolva 0,0003 g de calomel, care reprezintă cantitatea de calomel solubilă în 1 litru de apă curată.

În cazul unui electrolit de tipul BA_3, disocierea are loc după schema:

$$BA_3 \rightleftarrows B^{3+} + 3A^-$$

și

$$S = [B^{3+}] = \frac{1}{3}\,[A^-],$$

iar

$$[A^-] = 3\,[B^{3+}] = 3\,S$$

deci

$$P_s = [B^{3+}]\,[A^-]^3 = 27\,[B^{3+}]^4 = 27\,S^4$$

În cazul unui electrolit de tipul B_2A_3, adică a unui electrolit care formează ambii ioni polivalenți, disocierea are loc după schema:

$$B_2A_3 \rightleftarrows 2\,B^{3+} + 3\,A^{2-}$$

și

$$S = \frac{1}{2}\,[B^{3+}] = \frac{1}{3}\,[A^{2-}]$$

iar

$$P_s = [B^{3+}]^2\,[A^{2-}]^3$$

Întrucît

$$[B^{3+}] = 2\,S \quad \text{și} \quad [A^{2-}] = 3\,S$$

rezultă că $P_s = 4\,S^2 \cdot 27\,S^3 = 108\,S^5$

Scanned with OKEN Scanner

Formarea unui precipitat nu este un proces instantaneu, ci are loc în etape:

La început, cînd se adaugă reactivul de precipitare picătură cu picătură la soluția de analizat, moleculele de corp nou format nu se separă din faza lichidă (nu precipită). Se obține inițial o soluție a corpului nou format, deoarece nici o substanță nu este cu totul insolubilă, ci este mai mult sau mai puțin solubilă.

Pe măsură ce se adaugă reactivul, deci pe măsură ce crește numărul de molecule nou formate, soluția se saturează și apoi devine suprasaturată în corpul nou format.

În starea de suprasaturare, soluția este nestabilă, în sensul că se formează germenii de cristalizare, care sînt asocieri de ioni ai corpului greu solubil ce se va depune.

Cristalul fiecărei substanțe se caracterizează printr-o anumită repartizare a particulelor din care este format și, pentru ca centrele de cristalizare să apară, este necesar ca particulele substanței dizolvate, care se mișcă dezordonat, să se grupeze într-un punct al soluției în aceeași ordine care este caracteristică pentru cristalul respectiv.

Este evident că o asemenea grupare este posibilă cînd soluția este saturată și mai ales cînd este suprasaturată.

Germenii de cristalizare cresc prin fixarea (adsorbția) de noi ioni pînă la mărimea particulelor coloide, care, o dată formate, se adună în agregate mai mari, formînd microcristale. Apoi, microcristalele cresc în volum, transformîndu-se în macrocristale.

Creșterea microcristalelor se produce sub influența a doi factori:

1. Iuțeala cu care noi ioni ajung la suprafața cristalului format. Această iuțeală este cu atît mai mare, cu cît concentrația lor este mai mare. Microcristalele tind să crească cu atît mai repede, cu cît concentrația ionilor respectivi va fi mai mare.

2. Iuțeala cu care ionii se așează în rețeaua cristalină. Această iuțeală este mare la formarea sărurilor greu solubile; ea este mică la formarea hidroxizilor.

Cînd există în același timp cristale mici și cristale mari care cresc, această creștere nu se face prin alăturarea cristalelor mici la cele mari, ci prin trecerea materiei de la cristalele mici pe cristalele mari. Acest fenomen se aseamănă cu o distilare izotermă. El se datorește faptului că în jurul cristalelor mari soluția este suprasaturată, ceea ce nu se întîmplă cu soluția din jurul cristalelor mici. Cînd materia se depune pe macrocristale, soluția devine subsaturată față de cristalele mici și, ca urmare, o parte din acestea vor trece în soluție spre a o satura. Fenomenul se repetă pînă cînd cristalele mici dispar, mărind pe cele mari. Fenomenul de mărire a cristalelor are loc cu o viteză mai mare cînd temperatura este mai ridicată.

În definitiv, suprafața și chiar interiorul cristalelor sînt sediul unui schimb neîntrerupt cu ionii din soluție. Atîta timp cît echilibrul nu este atins, numărul ionilor care se fixează pe cristal este mai mare decît cel al ionilor care părăsesc cristalul. Acest „du-te-vino“ tinde în cele din urmă la stabilirea unui echilibru între cristalul care și-a desăvîrșit rețeaua cristalină și soluția saturată.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatele pot fi cristaline sau amorfe (gelatinoase).

De fapt, aproape toate precipitatele „amorfe" au o structură cristalină, rețeaua cristalină putînd fi dovedită prin analiza roentgenografică. De exemplu, clorura de argint are o rețea cristalină distinctă, nu numai atunci cînd este precipitată sub forma cunoscută (cazeoasă), ci și atunci cînd ea se găsește sub forma unei suspensii (tulbureală). De aceea, pentru asemenea precipitate coloide, denumirea de „amorfe" nu este corectă.

În precipitatele cristaline, cationii și anionii, alternînd unii cu alții, formează o rețea cristalină.

O anumită formă cristalină a unei substanțe depinde de razele ionilor și de sarcinile lor.

Ionii de semn opus se atrag în cristal (atracție electrostatică); ionii de același semn se resping.

După legea lui Coulomb, atracția dintre cation și anion este proporțională cu mărimea:

$$\frac{z_c \cdot z_a}{(r_c + r_a)^2}$$

în care z_c și z_a sînt sarcinile cationului și anionului, sau valențele lor (căci la o valență corespunde o sarcină), iar r_c și r_a sînt, respectiv, razele cationului și anionului ($r_c + r_a$ reprezintă distanțele dintre centrele lor). Energia totală care menține ionii în cristal, adică în stare solidă, se numește *energia rețelei cristaline*.

La formarea unui precipitat cristalin se produce distrugerea legăturilor dintre ioni și moleculele de apă. Pentru aceasta este necesar să se consume energia acestei legături, care se numește *energia de hidratare a ionilor*.

Ionii desprinși de moleculele de apă se combină între ei și se dispun într-o anumită ordine, formînd cristale. Acest fenomen are loc cu o degajare de energie corespunzătoare energiei rețelei cristaline.

Cu cît energia de hidratare este mai mică și cu cît energia rețelei cristaline este mai mare, cu atît precipitatul se depune mai ușor.

Diferitele forme ale unui precipitat sînt determinate, în special, de viteza lui de formare. La precipitare, ionii și moleculele se combină între ele cu o viteză mare (viteză de agregare); în acest caz, forțele electrice determină așezarea ionilor într-o anumită ordine. Firește că ciocnirea ionilor are loc mai frecvent decît orientarea ionilor în rețeaua cristalină.

La o viteză mare de formare a precipitatelor, orientarea regulată a ionilor (cristalizarea) este împiedicată. În funcție de relația care există între viteza de formare a agregatelor și viteza de cristalizare, pot exista forme diferite de precipitate. La o cristalizare destul de înceată se obțin cristale bine formate, care nu trec prin filtru. Dacă formarea precipitatului are loc relativ repede, se formează de la început un număr foarte mare de centre de cristalizare, ceea ce are ca rezultat formarea multor cristale mici. Astfel de precipitate microcristaline trec prin filtru sub formă de tulbureală și, în felul acesta, se înregistrează pierderi. Dacă se lasă mai mult timp precipitatul în mediul de precipitare, precipitatul microcristalin se transformă într-unul macrocristalin.

Dacă diferența dintre viteza de cristalizare și viteza de formare a precipitatului (viteza de agregare) este mare, se obțin precipitate microcristaline foarte fine, care se adună în fulgi coloidali, în care structura cristalină nu

Scanned with OKEN Scanner

este vizibilă la microscop în lumina transmisă (puterea de separație a microscopului este de aproximativ 200 mμ) și poate fi observată numai cu ajutorul razelor roentgen. În sfîrșit, dacă diferența dintre viteza de cristalizare și viteza de agregare este mult mai mare, se obțin precipitate gelatinoase în care moleculele și ionii au o așezare haotică, încît cristalele nu pot fi observate nici măcar cu razele roentgen.

Astfel de precipitate conțin apă în cantitate mare. Moleculele de apă sînt reținute puternic de ioni și împiedică orientarea lor. O asemenea stare a precipitatului este într-o anumită măsură asemănătoare stării lichide și se deosebește de starea cristalină prin aranjarea dezordonată a diferitelor elemente (ioni) în rețeaua spațială. Într-o astfel de rețea unghiurile și distanțele nu sînt perfect constante. Simetria rețelei cristaline nu atinge dezvoltarea ei completă.

Firește că asemenea precipitate nu sînt stabile; ele se dizolvă mai ușor și se impurifică mai mult.

Așezarea haotică a ionilor și a moleculelor este nestabilă și precipitatul amorf trece prin păstrare, în special la cald, într-o formă mai compactă, în care structura cristalină devine mai vizibilă: are loc „îmbătrînirea" precipitatului și se obține o formă mai bună pentru filtrare și spălare.

Forma și structura precipitatelor depind de un mare număr de factori (vezi analiza gravimetrică).

Formarea precipitatelor se poate explica cu ajutorul noțiunii de produs de solubilitate.

De exemplu, cînd se adaugă o soluție de acid clorhidric la o soluție de azotat de argint, se precipită clorura de argint după ecuația:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl + HNO_3$$

Considerînd substanțele reactante complet disociate în ioni (electroliți tari), ecuația se poate scrie:

$$(H^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) = AgCl + (H^+ + NO_3^-)$$

Întrucît ionii H^+ și NO_3^- sînt comuni ambilor membri ai ecuației chimice, ei se pot reduce și reacția de precipitare poate fi formulată mai simplu:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

Cînd se amestecă soluția de acid clorhidric cu soluția de azotat de argint, se găsesc în prezență ionii Ag^+ și Cl^- în concentrație mare, dar acești ioni nu pot coexista în soluție decît în concentrațiile foarte mici permise de valoarea produsului de solubilitate a clorurii de argint. Ca urmare, excesul de ioni Ag^+ și Cl^- se unesc și formează molecule nedisociate de AgCl și soluția devine repede saturată, apoi suprasaturată în molecule nedisociate. Dar sistemele suprasaturate sînt nestabile și, de aceea, cantitatea de clorură de argint care depășește valoarea corespunzătoare solubilității ei normale iese din soluție, sub formă solidă (precipitat), depunîndu-se. Se stabilește astfel echilibrul între faza solidă și faza lichidă (soluția saturată). Adăugînd o nouă cantitate de acid clorhidric la soluția de azotat de argint, o nouă cantitate de clorură de argint se formează, care iese la rîndul ei din soluție. Lucrurile decurg astfel atîta timp cît vor fi în prezență ionii Ag^+ și Cl^- într-o concentrație mai mare decît permite valoarea produsului de solubilitate a clorurii de argint.

Scanned with OKEN Scanner

Reacția de precipitare poate fi condusă în așa mod încît să fie practic totală.

Analistul trebuie, deci, să cunoască factorii sub influența cărora poate fi micșorată solubilitatea electrolitului greu solubil, format prin reacția de precipitare, precum și factorii sub a căror influență reacția de precipitare poate fi stînjenită sau chiar împiedicată[1].

EFECTUL IONULUI COMUN

Referindu-ne la exemplul de mai sus, respectiv la echilibrul final stabilit între faza solidă și soluția saturată conținînd ionii rezultați din disocierea moleculelor dizolvate ale electrolitului greu solubil

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$

se observă că echilibrul poate fi deplasat spre dreapta, dacă se leagă unul din ionii rezultați, sau poate fi deplasat spre stînga, dacă în sistem se introduce un electrolit cu ion comun.

Astfel, dacă în sistem se introduce o clorură alcalină (de exemplu NaCl) sau se adaugă un exces din reactivul de precipitare (HCl), concentrația ionilor Cl^- va crește și atunci produsul concentrațiilor ionilor Ag^+ și Cl^- ar depăși valoarea $P_{s\,AgCl}$. Cum însă această valoare este o constantă (la aceeași temperatură), pentru ca ea să se mențină neschimbată, o cantitate de ioni Ag^+ și Cl^- se vor uni pentru a forma molecule nedisociate de AgCl, care ies din sistem sub formă de precipitat; cu alte cuvinte, se mai precipită o parte de AgCl din soluția saturată. Aceasta se traduce prin micșorarea solubilității electrolitului greu solubil sub valcarea sa obișnuită.

Se poate calcula solubilitatea electrolitului greu solubil (precipitatului) și totodată concentrația ionilor din soluție, pornind de la valoarea produsului de solubilitate:

$$P_{sAgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-]$$

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]}$$

Ionii Cl^- provin atît din disocierea clorurii de argint, cît și a clorurii alcaline adăugate (sau a acidului clorhidric adăugat în exces).

De aceea, solubilitatea clorurii de argint nu va mai coincide cu concentrația în ioni Cl^-, ci numai cu aceea a ionilor Ag^+. (În regulă generală, solubilitatea substanței va fi dată de concentrația ionului care se află în cantitatea cea mai mică, deoarece de acesta depinde cantitatea de substanță care mai poate fi separată din soluția saturată.)

Cu ajutorul acestei expresii:

$$[Ag^+] = \frac{P_{sAgCl}}{[Cl^-]}$$

se poate calcula solubilitatea clorurii de argint într-o soluție în care s-a adăugat un electrolit cu ion comun.

---

[1] În mod obișnuit, reacțiile de precipitare se reprezintă printr-o săgeată sau prin semnul egalității, ceea ce indică o reacție totală. Sînt însă și reacții de precipitare care se reprezintă prin semnul reversibilității, și anume, atunci cînd precipitatul format este solubil în unul din produșii rezultați din reacție.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, considerăm AgCl în suspensie într-un litru de soluție, la care se adaugă 1 ml soluție m de HCl, în exces.

Prin adăugarea excesului de HCl, concentrația ionilor Cl^- se mărește, în timp ce concentrația ionilor Ag^+ se micșorează, 1 ml soluție HCl m aduce o concentrație de $\frac{1}{1\,000}$ mol, adică 10^{-3} moli, respectiv 10^{-3} ioni-gram Cl^-, care se adaugă la concentrația inițială.

$$P_{sAgCl} = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

$$S = \sqrt{P_s} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = S = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$$

$$[Ag^+]\,[Cl^-] = P_s = 1{,}7 \cdot 10^{-10}$$

de unde:

$$[Ag^+] = \frac{P_s}{[Cl^-]} = \frac{1{,}7 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$$

Deci solubilitatea clorurii de argint (S) a scăzut de 100 de ori, de la $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ la $1{,}7 \cdot 10^{-7}$, de unde rezultă că precipitarea trebuie făcută întotdeauna cu un exces din reactivul de precipitare.

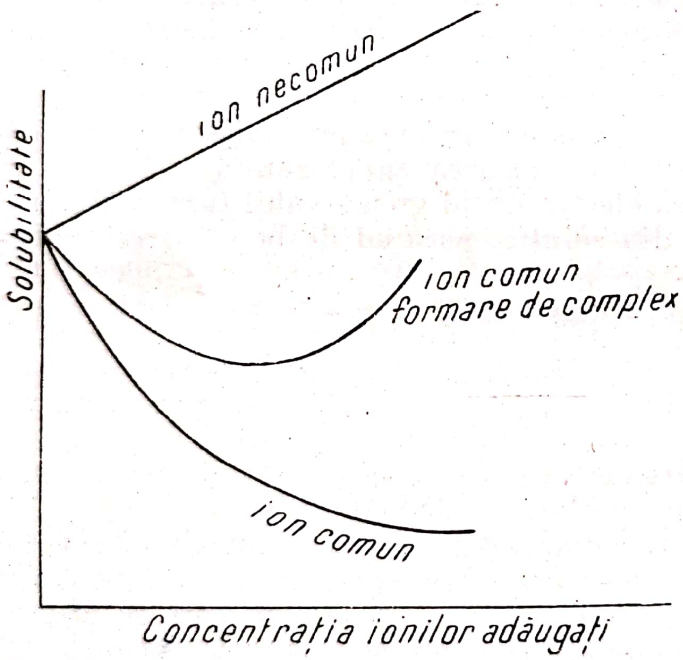


Fig. 16. — Solubilitatea unei substanțe în funcție de prezența unor ioni străini.

Solubilitatea AgCl în apă curată este $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ m, pe cînd într-o soluție 0,1 m de NaCl este numai $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ m, adică de 10 000 de ori mai mică. Se vede că efectul ionului comun poate fi folosit pentru a precipita, aproape în totalitate, ionul Ag^+ dintr-o soluție, prin mărirea concentrației ionilor Cl^-.

Efectul ionului comun poate deci deveni extrem de mare pentru sărurile foarte puțin solubile.

Pentru sărurile cu o solubilitate mai mare, efectul ionului comun este mai mic.

De exemplu, percloratul de potasiu are o solubilitate în apă egală cu 7,5 g/litru (la temperatura de 0°).

Deci

$$[K^+] = [ClO_4^-] = \frac{7{,}5}{138{,}56} = 0{,}054 \text{ m}$$

și

$$P_{s(KClO_4)} = (0{,}054)^2 = 29 \cdot 10^{-4} \text{ moli/l}$$

Considerînd o soluție de KCl inițial 0,2 m concentrațiile inițiale ale ionilor sînt:

$$[K^+] = [Cl^-] = 0{,}200$$

Saturînd apoi această soluție cu $KClO_4$ și dacă se dizolvă din această substanță x moli la litru, concentrațiile finale ale ionilor sînt:

$$[K^+] = 0{,}200 + x$$

$$[Cl^-] = 0{,}200$$

$$[ClO_4^-] = x$$

Atunci produsul de solubilitate se exprimă prin ecuația:

$$[K^+] \cdot [ClO_4^-] = (0{,}200 + x) \cdot x = Ps = 29 \cdot 10^{-4}$$

Rezolvînd această ecuație se găsește:

$$x = 0{,}014$$

de unde

$$[K^+] = 0{,}214 \text{ și } [ClO_4^-] = 0{,}014$$

Prin urmare, solubilitatea percloratului de potasiu într-o soluție 0,2 *m* de KCl este 0,014 moli la litru, ceea ce reprezintă numai aproximativ un sfert din solubilitatea lui în apă curată.

În figura 16 se vede efectul unui ion comun asupra solubilității; de exemplu, efectul ionului Cl^- asupra sistemului $Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows AgCl$, efectul ionilor necomuni, de exemplu, al ionilor $NO_3^- + Na^+$, efectul ionului comun cînd se formează un complex, de exemplu $AgCl + Cl^- \rightleftarrows [AgCl_2]^-$.

DISPERSII COLOIDE. COAGULARE. PEPTIZARE

După cum se știe, o soluție adevărată este un amestec omogen în care una din componente este dispersată în cealaltă componentă pînă la dimensiuni moleculare sau ionice.

O suspensie este o dispersie de particule solide într-un lichid[1]. Prin urmare, suspensiile sînt sisteme eterogene în care substanța divizată se numește faza dispersă a sistemului, iar substanța înconjurătoare se numește mediu de dispersie. Particulele aflate în suspensie sînt vizibile la microscop și ele pot fi separate prin filtrare (cu ajutorul hîrtiei de filtru) sau se depun sub acțiunea gravitației.

Între aceste două extreme, adică între soluțiile adevărate și suspensii, există tipul intermediar al dispersiilor sau soluțiilor coloide, numite și soli.

După cum s-a arătat, în soluțiile adevărate, dimensiunile particulelor sînt mai mici decît 1 mμ, în suspensii particulele sînt mai mari de 100 mμ, iar dimensiunile particulelor coloide sînt cuprinse între 1 mμ și 100 mμ.

Particulele dispersiilor coloide sînt prea mici pentru a putea fi văzute la microscop și ele trec prin porii filtrelor obișnuite. De aceea, dispersiile coloide par omogene la o examinare superficială.

O dispersie coloidă este deci un sistem eterogen de un tip special, a cărui lipsă de omogenitate se constată numai prin mijloace speciale, adică cu ajutorul ultramicroscopului.

---

[1] Emulsiile sînt și ele suspensii, însă ale unor particule lichide în alt lichid cu care nu se amestecă.

Scanned with OKEN Scanner

Caracteristic pentru soluţiile coloide este că energia cinetică a particulelor care se mişcă în aceste soluţii este mai mare decît forţa gravitaţiei. De aceea, faza solidă — cu toate că este greu solubilă — nu se separă din soluţie sub formă de precipitat, ci rămîne dispersată uniform în soluţie.

Soluţiile coloide ale combinaţiilor anorganice greu solubile se obţin prin două procedee: prin condensare şi prin dispersare. Condensarea are loc la formarea unor combinaţii greu solubile din soluţii diluate, prin reacţii ionice obişnuite, cum sînt reacţiile de dublu schimb, reacţiile de oxidoreducere, reacţiile cu formare de complecşi interni şi hidroliza. Aşadar, în multe din reacţiile de mai sus se obţin moleculele unor combinaţii greu solubile. Pe măsură ce soluţia se saturează, aceste molecule se aglomerează, formînd la început microcristale şi apoi mici agregate. După aceea, printr-un fenomen de adsorbţie selectivă a unor anumiţi ioni din soluţie pe suprafaţa micilor agregate, acestea capătă o sarcină electrică. Deoarece micile agregate capătă acelaşi fel de sarcini, iau naştere între ele forţe de repulsie şi, din această cauză, nu este posibilă nici aglomerarea lor ulterioară şi nici formarea unor agregate mai mari. Agregatele se răspîndesc uniform în mediul de dispersie şi în acest mod ia naştere o soluţie coloidă.

Aşa, de exemplu, dacă se tratează o soluţie conţinînd H_3AsO_3 cu H_2S, se formează particule coloide de As_2S_3. Se obţine, adică, un sol transparent de As_2S_3, de culoare galbenă. Particulele coloide adsorb din soluţie ionii HS^-, formaţi prin disocierea H_2S, încărcîndu-se negativ.

Compoziţia particulei coloide se poate reprezenta prin următoarea formulă convenţională:

$$m\ [As_2S_3]\ n\ HS^-$$

(Sarcina negativă a ionilor HS^- devine sarcina particulei coloide.)

Evident, particulele coloide încărcate negativ nu pot exista în soluţie decît în prezenţa unor ioni de semn contrar, numiţi contraioni; în cazul de faţă contraionii sînt ionii de H^+.

Un sistem format dintr-o particulă coloidă încărcată electric şi ionii care o echilibrează (adică contraionii) se numeşte *micelă*.

În cazul descris, nucleul particulei coloide $m\ [As_2S_3]$, după ce a adsorbit n ioni HS^- şi s-a încărcat negativ, atrage ionii H^+, din care o parte sînt adsorbiţi pe suprafaţa particulei coloide, iar altă parte formează un strat exterior. Micela sulfurii arsenioase astfel formată se poate reprezenta prin formula:

$$\{\ m\ [As_2S_3]\ n\ HS^-,\ (n - x)\ H^+\ \}\ x\ H^+$$

Alt exemplu este soluţia coloidă de $Fe(OH)_3$, care se formează prin hidroliza $FeCl_3$.

În acest caz, hidroxidul feric adsoarbe pe suprafaţa sa ionii Fe^{3+} şi în soluţie se formează cationii coloizi $m\ [Fe(OH)_3]\ n\ Fe^{3+}$, iar contraionii sînt ionii Cl^-; micela hidroxidului feric se poate reprezenta astfel:

$$\{\ m\ [Fe(OH)_3]\ n\ Fe^{3+},\ (n - x)\ Cl^-\ \}\ x\ Cl^-$$

În analiza chimică, importanţă mai mare prezintă solii sulfurilor, ai hidroxizilor metalelor, ai bioxidului de siliciu şi bioxidului de staniu, ai sulfului elementar şi ai metalelor reduse, cum este, de exemplu, argintul.

În funcţie de sarcina particulelor, coloizii se împart în coloizi negativi şi coloizi pozitivi.

Scanned with OKEN Scanner

Coloizi negativi sînt sulfurile, bioxidul de siliciu și bioxidul de staniu. Coloizi pozitivi sînt hidroxizii metalelor și metalele.

Sarcina unui coloid poate să fie diferită, după condițiile în care se formează. De exemplu, dacă precipitatul de $Fe(OH)_3$ se află în contact cu o soluție de $FeCl_3$, adsoarbe ionii Fe^{3+} și în soluție se formează cationi coloizi:

$$m[Fe(OH)_3]\ n\ Fe^{3+}$$

iar dacă precipitatul de $Fe(OH)_3$ se află în contact cu o soluție bazică, adsoarbe ionii HO^- și în soluție se formează anioni coloizi:

$$m\ [Fe(OH)_3]\ n\ HO^-$$

Dacă, după cum s-a arătat, stabilitatea soluțiilor coloide este determinată de prezența sarcinilor electrice, este evident că orice cauză care provoacă micșorarea sau distrugerea acestor sarcini trebuie să micșoreze stabilitatea soluțiilor coloide, contribuind la alipirea particulelor și formarea unor agregate mai mari. Acest proces de creștere a particulelor coloide este *coagularea*. Ea se produce foarte încet în orice soluție coloidă; cînd însă particulele ating astfel de dimensiuni încît energia lor cinetică devine mai mică decît forța gravitației, începe precipitarea lor rapidă sau sedimentarea.

Metoda folosită în mod obișnuit pentru a accelera coagularea constă în a introduce în soluția coloidă mici cantități de electroliți corespunzători. Introducerea unui electrolit în soluție mărește mult concentrația totală a ionilor, creind condiții favorabile pentru adsorbția ionilor de semn opus de către particulele coloide încărcate. În acest mod, sarcina inițială a particulelor scade (sau se neutralizează complet) și solul coagulează repede.

De exemplu, dacă se adaugă puțin HCl la un sol de sulfură arsenioasă:

$$\overbrace{\underbrace{\{\, m\ [As_2S_3]\ n\ HS^-,\ (n-x)\ H^+ \,\}}_{\text{particula}}\ xH^+}^{\text{micela}}$$

(care este un sistem dispers în care particulele fazei disperse — micelele — sînt uniform repartizate), atunci ionii H^+ în exces se unesc cu ionii HS^- din stratul de adsorbție a particulelor coloide și se formează H_2S. În acest caz, moleculele electric neutre de sulfură arsenioasă încep să se aglomereze (coagulează) și din soluție se separă un precipitat galben de As_2S_3:

$$m\ [As_2S_3]\ n\ HS^- + n\ H^+ = m\ [As_2S_3]\ n\ H_2S$$

În mod asemănător coagulează solii hidroxizilor metalelor. De exemplu, pentru a coagula solul de hidroxid feric, sînt suficiente cîteva picături dintr-o soluție de NH_4OH.

$$m\ [Fe(OH)_3]\ n\ Fe^{3+} + 3\ n\ HO^- = m\ [Fe(OH)_3]\ n\ Fe(OH)_3$$

Precipitatele coagulate antrenează întotdeauna ionii substanței coagulante, ceea ce constituie adesea cauza impurificării precipitatelor. Astfel, un precipitat coagulat de sulfură metalică are pe suprafața sa un strat de H_2S adsorbit, ceea ce determină fenomenul de coprecipitare ulterioară a unor sulfuri străine (vezi și mai departe la coprecipitare)

Este de observat că, în general, pentru coagularea particulelor coloide sînt suficiente cantități foarte mici de coagulant. Așa, de exemplu, pentru

a separa dintr-o soluție coloidă de $Fe(OH)_3$ două grame din această substanță este de ajuns 1 mg NH_4OH.

Cu toate că adăugarea electroliților este metoda folosită curent pentru coagularea solilor, ea nu este singura metodă posibilă. Mulți soli coagulează prin încălzire. Încălzirea mărește viteza de mișcare a particulelor coloide, contribuind astfel la aglomerarea lor prin contact. Coagularea solilor prin încălzire se folosește și în multe metode de analiză gravimetrică.

În sfîrșit, toate metodele de concentrare a solilor duc de asemenea la coagulare (așa este, de exemplu, evaporarea dizolvantului).

Coagularea solilor poate fi împiedicată cu ajutorul așa-zișilor coloizi de protecție, cum sînt de pildă gelatina și dextrina.

Este de adăugat că unele particule coloide pot adsorbi, în afară de ioni, moleculele polare ale dizolvantului, în special moleculele de apă. Coloizii de acest fel se numesc *hidrofili*. Dintre coloizii anorganici hidrofili menționăm: SiO_2, SnO_2 și, în parte, hidroxizii metalelor (Al, Fe, Cr, Mg ș.a.). La coagulare, aceștia formează precipitate gelatinoase, foarte bogate în apă, numite *geluri*.

Metalele și sulfurile metalelor sînt coloizi *hidrofobi*; aceștia nu adsorb cantități mari de apă și se separă din soluție sub formă de precipitate pulverulente.

Peptizarea. În contact cu apa, unii coloizi coagulați (de exemplu gelatina, guma arabică) trec de la sine în soluție coloidă; aceștia se numesc *coloizi reversibili*. Alți coloizi, cum sînt sulfurile și hidroxizii metalelor sînt *coloizi ireversibili*, care în contact cu apa nu trec de la sine în soluție. Totuși, dacă se introduce în apa curată o cantitate mică de ioni care pot fi adsorbiți de un anumit precipitat, acesta poate să treacă din nou în stare coloidă.

Se numește *peptizare* obținerea de soli prin acțiunea unor anumiți ioni asupra precipitatelor coloizilor ireversibili. De exemplu, dacă $Fe(OH)_3$ proaspăt precipitat este filtrat, spălat bine și introdus apoi într-o cantitate mai mare de apă curată (250—300 ml) la care se adaugă puțină $FeCl_3$, precipitatul dispare datorită formării unui sol de $Fe(OH)_3$.

Este de remarcat, deoarece faptul prezintă importanță pentru buna executare a operațiilor analitice, că adeseori se constată o trecere nedorită a precipitatelor prin hîrtia de filtru; aceasta se întîmplă cînd precipitatul se spală cu apă curată.

Trecerea nedorită a precipitatelor prin filtru se explică prin faptul că ionii care au coagulat solul și care se găsesc în stratul de adsorbție trec parțial în soluție și, ca urmare, precipitatul trece și el parțial în stare coloidă. De exemplu, la spălarea precipitatelor de sulfuri cu apă curată, precipitatul peptizează și solul format trece prin filtru.

Spre a împiedica peptizarea, precipitatele trebuie spălate cu apă care conține o cantitate mică de coagulant. Astfel precipitatele de sulfuri se spală cu apă care conține H_2S; precipitatele de hidroxizi se spală cu apă care conține NH_4Cl etc.

Este de observat, totuși, că nu în toate cazurile trebuie să se urmărească evitarea formării soluțiilor coloide. Este de la sine înțeles că formarea solilor trebuie evitată atunci cînd se efectuează separarea ionilor prin metoda precipitării. Dar solii multor combinații au o culoare intensă, caracteristică; obținerea solilor colorați poate servi, deci, la recunoașterea

Scanned with OKEN Scanner

unor anumiți ioni, îndeosebi cînd aceștia se găsesc în urme. De exemplu, este de dorit obținerea unor soluții coloide albastre de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sau obținerea soluției coloidale de CdS de culoare galbenă-intensă etc.

Pentru a stabiliza asemenea sisteme coloide, mai cu seamă cînd se execută determinarea colorimetrică a ionilor, se folosesc „coloizii de protecție".

Această metodă constă în următoarele: se adaugă un coloid hidrofil la un sol de coloid hidrofob; particulele acestuia din urmă adsorb pe suprafața lor coloidul hidrofil, care protejează coloidul hidrofob de acțiunea coagulanților, și, ca urmare, împiedică separarea precipitatelor. Dintre coloizii de protecție, în afară de cei menționați mai sus, se folosesc adesea agar-agarul și amidonul.

PRECIPITAREA SULFURILOR

În metodele de analiză calitativă a ionilor metalici un procedeu fundamental este precipitarea sulfurilor.

Prin acest procedeu, aproximativ jumătate din cationii întîlniți curent în practica analitică pot fi separați din soluție de către ionul S^{2-}.

Utilitatea sulfurilor în analiza calitativă depinde de doi factori: diferența între valorile produșilor de solubilitate ai sulfurilor și marele domeniu al concentrației ionilor S^{2-}, care se poate obține făcînd să varieze pH în mediul de reacție.

Indicăm mai jos valorile cîtorva produși de solubilitate:

	Ps		Ps
HgS	$3 \cdot 10^{-53}$	ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$	FeS	$1 \cdot 10^{-19}$
CdS	$7{,}1 \cdot 10^{-28}$	CoS	$7 \cdot 10^{-23}$
PbS	$6{,}8 \cdot 10^{-29}$	NiS	$3 \cdot 10^{-21}$
SnS	$8 \cdot 10^{-29}$	MnS	$7 \cdot 10^{-16}$*

După cum se știe, unii cationi ai metalelor grele precipită ca sulfuri la grupa H_2S în mediu acid (pH$\sim$0); alții precipită la grupa $(NH_4)_2S$ în mediu amoniacal (pH$\sim$9).

Împărțirea metalelor grele în cationi precipitabili la grupa H_2S și în cationi precipitabili la grupa $(NH_4)_2S$ se bazează pe diferența dintre produșii de solubilitate ai sulfurilor respective.

În soluție apoasă, H_2S disociază în două trepte:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}$$

De altă parte, sulfurile cationilor bivalenți precipită după schema:

$$M^{2+} + S^{2-} = MS$$

Această schemă arată că la reacția de precipitare a sulfurii iau parte ionii bivalenți de sulf S^{2-}, așa că trebuie să se considere ecuația de disociere totală a H_2S, adică:

$$H_2S \rightleftarrows S^{2-} + 2\ H^+$$

---

* MnS este dimorfă, valoarea indicată fiind cea corespunzătoare formei obișnuite de culoare roz; forma verde are $P_s = 10^{-22}$.

Scanned with OKEN Scanner

Deci, considerînd ecuaţia de disociere totală, indicăm tocmai starea sistemului pentru momentul reacţiei.

Pentru a şti care sulfuri vor precipita cu H_2S, trebuie să se cunoască concentraţia ionilor S^{2-} în mediul de reacţie.

În calculele care urmează nu se va ţine seama nici de ionii HS^-, nici de posibilităţile de hidroliză.

Dacă se aplică legea maselor la sistemele reversibile corespunzătoare celor două trepte de disociere a H_2S, se obţine:

$$\frac{[HS^-]\,[H^+]}{[H_2S]} = K_1 = 8{,}4 \cdot 10^{-8} \sim 10^{-7} \qquad (1)$$

$$\frac{[S^{2-}]\,[H^+]}{[HS^-]} = K_2 = 10^{-15} \qquad (2)$$

Rezultă că în cazul sistemului, corespunzător disocierii totale a H_2S:

$$\frac{[S^{2-}]\,[H^+]^2}{[H_2S]} = K_1 \cdot K_2 = 10^{-7} \cdot 10^{-15} = 10^{-22} \qquad (3)$$

Produsul de solubilitate a sulfurii metalice MS este dat de expresia:

$$P_{s(MS)} = [S^{2-}]\,[M^{2+}] \qquad (4)$$

de unde:

$$[S^{2-}] = \frac{P_S}{[M^{2+}]} \qquad (5)$$

şi înlocuind în relaţia (3) concentraţia anionului S^{2-} prin valoarea ei din (5), se obţine:

$$\frac{P_S \cdot [H^+]^2}{[M^{2+}]\,[H_2S]} = 10^{-22} \qquad (6)$$

Această expresie permite să se calculeze produsul de solubilitate-limită a sulfurilor ce precipită cu H_2S în soluţie apoasă. Pentru aceasta trebuie să se cunoască cele trei valori:

$$[M^{2+}], \quad [H_2S] \quad \text{şi} \quad [H^+].$$

Concentraţia de cation bivalent $[M^{2+}]$ reprezintă solubilitatea molară a sulfurii în momentul precipitării (solubilitatea molară a sulfurii în soluţie saturată).

Deci:

$$S_{(MS)} = [M^{2+}]$$

Se admite că precipitarea sulfurii este totală atunci cînd nu mai rămîne în soluţie decît 10^{-4} ioni-gram din cationul metalului, adică atunci cînd:

$$[M^{2+}] = 10^{-4}$$

De altă parte, o soluţie de H_2S (saturată la temperatura obişnuită) este aproximativ decimolară:

$$[H_2S] \sim 10^{-1}$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind în relația (6) concentrația cationului M^{2+} (rămas în soluție după precipitarea sulfurii), precum și concentrația H_2S din mediul de reacție cu valorile lor, se obține:

$$\frac{P_S \cdot [H^+]^2}{10^{-4} \cdot 10^{-1}} = 10^{-22}, \quad \text{adică} \quad \frac{P_S \cdot [H^+]^2}{10^{-5}} = 10^{-22}$$

de unde:

$$P_S \cdot [H^+]^2 = 10^{-5} \cdot 10^{-22} = 10^{-27}$$

Deci

$$P_S \cdot [H^+]^2 = 10^{-27} \tag{7}$$

A rămas să se afle concentrația ionilor H^+ în soluția apoasă de H_2S.

Aci trebuie să se țină seama că este vorba de un acid bibazic disociat la prima treaptă mult mai puternic decît la cea de a doua. Se poate deci calcula concentrația ionilor H^+ în soluția apoasă de H_2S, ținînd seama numai de valoarea constantei K_1 (K_2 poate fi neglijată, căci are o valoare extrem de mică).

Deci:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot c},$$

ori,

$$K_1 \sim 10^{-7}$$

și

$$c \sim 10^{-1}$$

(c = concentrația molară a H_2S în soluție apoasă saturată).

Introducem aceste valori în expresia care dă concentrația ionilor H^+ și obținem:

$$[H^+] = \sqrt{10^{-7} \cdot 10^{-1}} = \sqrt{10^{-8}} = 10^{-4}$$

Introducînd acum valoarea concentrației ionilor H^+ în relația (7) se obține:

$$P_S \cdot [10^{-4}]^2 = 10^{-27}, \quad \text{adică} \quad P_S \cdot 10^{-8} = 10^{-27}$$

de unde:

$$P_S = \frac{10^{-27}}{10^{-8}} = 10^{-19}$$

Prin urmare, $P_S = 10^{-19}$ *reprezintă produsul de solubilitate-limită a sulfurilor ce precipită în apă conținînd* H_2S.

Dacă însă concentrația ionilor H^+ în soluție este mai mare (ceea ce este tocmai cazul mediului de reacție la grupa H_2S), atunci valoarea produsului de solubilitate scade. De exemplu, dacă concentrația ionilor H^+ este $[H^+] = 10^{-3}$, atunci:

$$P_S = \frac{10^{-27}}{[10^{-3}]^2} = 10^{-21}, \quad \text{care față de} \quad P_S = 10^{-19}$$

reprezintă o valoare de 100 de ori mai mică.

Pentru a calcula produsul de solubilitate-limită a sulfurilor ce precipită în condițiile de mediu al grupei H_2S, trebuie să se cunoască concentrația H^+ în acest mediu. Or, se știe că în momentul precipitării sulfurilor

Scanned with OKEN Scanner

la grupa H_2S, soluția conține între 3 și 4 % HCl, ceea ce reprezintă o soluție aproximativ normală de acid, adică:

$$[H^+] = 1 = 10^0$$

În acest caz, valoarea produsului de solubilitate este deci:

$$P_s = \frac{10^{-27}}{10^0} = 10^{-27}$$

Prin urmare, $P_s = 10^{-27}$ *reprezintă produsul de solubilitate-limită a sulfurilor care precipită în condițiile de mediu al grupei* H_2S.

S-au obținut astfel două valori: $Ps = 10^{-19}$ și $P_s = 10^{-27}$, care arată că în apa conținînd H_2S se pot precipita toate sulfurile ale căror produși de solubilitate au valori mai mici decît $P_s = 10^{-19}$; vor precipita deci sulfurile cationilor din grupa H_2S. (Produșii de solubilitate a sulfurilor cationilor bivalenți din această grupă au valori sub 10^{-28}.)

În apa conținînd H_2S, vor mai precipita cationii metalelor Ni, Co, Zn, produșii de solubilitate a sulfurilor respective avînd, de asemenea, valori mai mici decît 10^{-19}.

Nu vor precipita, însă, alte sulfuri ai căror produși de solubilitate depășesc valoarea-limită 10^{-19}. Așa este, de exemplu, MnS cu $P_s = 7.10^{-16}$.

În ce privește FeS care are $P_s = 10^{-19}$, adică egal cu produsul de solubilitate-limită, această sulfură s-ar putea să nu precipite în apa conținînd H_2S.

Dacă însă ne găsim în condițiile analizei calitative (în mediul de reacție conținînd HCl), atunci vor precipita numai sulfurile cu produși de solubilitate mai mici decît 10^{-27}; vor precipita respectiv numai sulfurile de Hg, Pb, Cu, Cd, Bi, As, Sb, Sn, dar nu vor precipita sulfurile cationilor din grupa $(NH_4)_2S$, deoarece concentrația ionilor S^{2-} în mediul de reacție este insuficientă.

Deci este nevoie de o concentrație mai mare în ioni S^{2-} pentru a putea precipita sulfurile cationilor din grupa $(NH_4)_2S$.

S-a stabilit că toți cationii din grupa H_2S precipită complet la $[S^{2-}] \leqslant 10^{-22}$, pe cînd cei din grupa $(NH_4)_2S$ nu precipită.

De exemplu CdS, care este sulfura cea mai ușor solubilă din grupa H_2S, precipită la o concentrație a ionilor $[S^{2-}] = 7.10^{-24}$, ceea ce rezultă din următorul calcul:

$$P_s = [Cd^{2+}]\,[S^{2-}] = 7 \cdot 10^{-28}$$

de unde:

$$[S^{2-}] = \frac{P_s}{[Cd^{2+}]} = \frac{7 \cdot 10^{-28}}{[Cd^{2+}]}$$

Considerînd că CdS este complet precipitată, cînd în soluție nu mai rămîn decît 10^{-4} ioni-gram de cadmiu, atunci:

$$[S^{2-}] = \frac{7 \cdot 10^{-28}}{10^{-4}} = 7 \cdot 10^{-24},$$

valoare aproape de 100 de ori mai mică decît $[S^{2-}] = 10^{-22}$.

Dacă cele arătate sînt valabile pentru CdS, care este sulfura cea mai ușor solubilă din grupa H_2S, cu atît mai mult ele sînt valabile pentru celelalte sulfuri ce precipită la grupa H_2S, care sînt mai greu solubile.

Scanned with OKEN Scanner

La concentrația ionilor S^{2-} la care precipită CdS (7.10^{-24}), precipitarea CoS nu este posibilă, deși această sulfură este cea mai greu solubilă dintre sulfurile cationilor din grupa $(NH_4)_2S$[1].

Într-adevăr, ținînd seama de faptul arătat mai sus, că precipitarea este considerată totală cînd nu mai rămîn în soluție decît 10^{-4} ioni-gram din cationul metalului, înseamnă că precipitarea CoS ar putea avea loc la o concentrație a ionilor S^{2-} cel puțin egală cu 7.10^{-19}, deoarece în acest caz:

$$[S^{2-}] = \frac{P_{s(CoS)}}{10^{-4}} = \frac{7 \cdot 10^{-23}}{10^{-4}} = 7 \cdot 10^{-19}$$

Or, această valoare a concentrației ionilor S^{2-} depășește pe aceea la care are loc precipitarea cationilor din grupa H_2S, care, după cum s-a arătat, este $[S^{2-}] \leqslant 10^{-22}$.

Este deci evident că dacă CoS (care este sulfura cea mai greu solubilă din grupa sulfurii de amoniu) nu poate să precipite la grupa H_2S, cu atît mai puțin vor putea precipita celelalte sulfuri ale cationilor din grupa $(NH_4)_2S$, care sînt mai ușor solubile, produșii lor de solubilitate avînd valori mai mari.

Dar nevoia de a avea în soluție o concentrație mai mare de ioni S^{2-}, pentru a putea precipita sulfurile cationilor din grupa $(NH_4)_2S$, se poate demonstra și mai simplu. Pentru aceasta, ne referim la unul din cationii grupei $(NH_4)_2S$, și anume ionul Zn^{2+}.

Considerăm o soluție abia acidă de $ZnCl_2$ în care introducem H_2S; zincul începe să precipite după schema:

$$ZnCl_2 + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2\ HCl$$

Reacția este reversibilă, deoarece aciditatea soluției crește prin formarea HCl, puternic disociat, care retrogradează disocierea H_2S prin ionul comun.

În aceste condiții, precipitarea nu mai are loc, deoarece ca efect al retrogradării disocierii H_2S, concentrația ionilor S^{2-} scade și devine insuficientă pentru a se depăși produsul de solubilitate al ZnS și zincul rămîne în soluție. Dacă însă se adaugă CH_3COONa, acesta reacționează cu HCl și rezultă CH_3COOH:

$$CH_3COONa + HCl = CH_3COOH + NaCl$$

Acidul acetic astfel format este un acid foarte puțin disociat și, deci, aciditatea mediului de reacție rămîne aproape neschimbată (efect tampon). În felul acesta, retrogradarea disocierii H_2S este neînsemnată și concentrația soluției în ioni S^{2-} este suficientă pentru ca ionul Zn^{2+} să precipite în totalitate.

Se vede că ionul Zn^{2+} nu poate precipita cu H_2S în prezența HCl și de aceea el nu poate fi separat la grupa analitică a H_2S. El precipită la grupa $(NH_4)_2S$, căci această sare este puternic disociată și face ca în mediul de reacție să existe o concentrație mai mare în ioni S^{2-}, care permite preci-

---

[1] Sulfura de zinc ($P_s = 8 \cdot 10^{-26}$) se situează după solubilitatea ei pe o poziție intermediară între grupa H_2S și grupa $(NH_4)_2S$. Ea precipită mult mai ușor decît sulfura de cobalt, care este cea mai greu solubilă dintre sulfurile grupei $(NH_4)_2S$. Reglînd pH soluției, se poate precipita zincul împreună cu grupa H_2S sau împreună cu grupa $(NH_4)_2S$.

Scanned with OKEN Scanner

pitarea ionului Zn^{2+} împreună cu ceilalți cationi din grupa analitică respectivă.

Dar $(NH_4)_2S$ nu este stabilă decît în soluție amoniacală și de aceea precipitarea sulfurilor la grupa sulfurii de amoniu se face în mediu amoniacal.

Este de menționat că soluția de sulfură de amoniu, întrebuințată în analiza calitativă ca reactiv pentru precipitarea cationilor metalelor grele ale căror sulfuri sînt solubile în acizi diluați, nu conține $(NH_4)_2S$, deoarece această sulfură nu poate exista în soluție; ea hidrolizează complet (α_H = = 99 %), fiind sarea unui acid slab (volatil) cu o bază slabă.

$$(2\,NH_4^+ + S^{2-}) + HOH \rightleftarrows (HS^- + NH_4^+) + NH_4OH$$

$$(HS^- + NH_4^+) + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

Se vede că alături de ionii S^{2-} se formează și ionii HS^- și HO^-. Mai jos se indică concentrațiile acestor ioni într-o soluție 0,1 *m* de reactiv:

Ionul	S^{2-}	HS^-	HO^-	H^+
Concentrația în ioni-gram/l	$2\cdot10^{-7}$	$1\cdot10^{-1}$	$2\cdot10^{-5}$	$5\cdot10^{-10}$

Deci în realitate soluția nu conține $(NH_4)_2S$, ci sulfhidrură de amoniu și amoniac.

Soluția de reactiv este așa-numita „sulfură de amoniu incoloră" și ea conține un amestec echivalent de sulfhidrură de amoniu și amoniac și se prepară astfel: se saturează la temperatura camerei o soluție apoasă diluată de amoniac cu hidrogen sulfurat:

$$NH_3 + H_2S = NH_4HS$$

și se adaugă apoi un volum egal din soluția inițială de amoniac.

Dacă la scrierea ecuațiilor chimice se folosește, totuși, formula $(NH_4)_2S$, este pentru că compoziția elementară a acestei sări este identică cu a sulfhidrurii de amoniu și amoniacului luate împreună și existente în cantități echivalente în soluția-reactiv:

$$NH_4HS + NH_3 = (NH_4)_2S$$

În contact cu aerul, „sulfura de amoniu incoloră" se îngălbenește, rezultînd ceea ce numim „sulfura de amoniu galbenă". Această transformare se explică astfel: ionul S^{2-} se oxidează cu oxigenul din aer și se separă sub formă de sulf elementar și acesta se unește cu ionii S^{2-} rămași, formînd polisulfuri:

$$S^{2-} + xS = [S_{x+1}]^{2-}$$

Ionul $[S_{x+1}]^{2-}$ este ionul complex al polisulfurii.

Culoarea galbenă a soluției se datorește deci polisulfurilor formate.

PRECIPITAREA HIDROXIZILOR

Separarea elementelor prin precipitarea lor sub formă de hidroxizi este una din cele mai importante metode în analiza chimică.

Concentrația ionilor HO^-, adică valoarea pH la care se produce precipitarea hidroxizilor, este diferită pentru cationi diferiți.

De exemplu, pentru precipitarea ionilor Mg^{2+}, concentrația ionilor HO^- trebuie să fie teoretic cel puțin egală cu $2{,}5.10^{-5}$ ioni-gram la litru, la care

Scanned with OKEN Scanner

corespunde pOH = 4,6 și pH = 9,4. Ionii Fe^{3+} precipită la o concentrație a ionilor HO^- mult mai mică, adică la o concentrație de 10^{-11} ioni-gram la litru pentru care valoarea pH este 3.

Totuși, la separarea ionilor Fe^{3+} de ionii Mg^{2+}, se pot întîmpina dificultăți, dacă se întrebuințează ca reactiv de precipitare amoniacul. În acest caz, dificultatea constă în faptul că precipitatul de $Fe(OH)_3$ format (ionii Fe^{3+} precipită cantitativ cu acest reactiv) poate să antreneze o parte din ionii Mg^{2+}. Separarea poate fi asigurată, dacă se ține seama de pH la care are loc precipitarea hidroxizilor respectivi și de faptul că NH_4OH în soluție 0,1 n are pH = 11,3 și că disocierea lui electrolitică este retrogradată prin adăugare de NH_4Cl. În aceste condiții, pH scade și se îndepărtează de domeniul de precipitare a $Mg(OH)_2$ și, ca urmare, ionii Mg^{2+} rămîn în soluție.

În același mod se pot separa ionii Mn^{2+} și Mg^{2+} de ionii Fe^{3+} și Cr^{3+} etc.

Prin urmare, pentru separarea cationilor, valoarea pH de precipitare a hidroxizilor joacă un rol important.

Valorile pH la care se produce precipitarea unor anumiți hidroxizi din soluții diluate de cationi (10^{-2}m) sînt indicate în figura 17.

AgOH precipită la pH = 8,5 și se deshidratează spontan (Ag_2O).

$Mn(OH)_2$ precipită la pH = 8,5—8,8. Se dizolvă extrem de puțin în mediu puternic alcalin.

$Cd(OH)_2$ precipită la pH = 8,1—8,4. La cald se deshidratează și devine galben. Se dizolvă foarte puțin în mediu foarte puternic alcalin: $[Cd(OH)_4]^{2-}$, $[Cd(OH)_5]^{3-}$.

$Fe(OH)_2$ precipită la pH = 7,7. Se oxidează repede la aer și se colorează în verde, apoi negru (hidroxizi fero-ferici) și la urmă ruginiu (hidroxid feric); $Fe(OH)_2$ se dizolvă foarte puțin în mediu puternic alcalin.

$Pb(OH)_2$ precipită la pH = 7,5. Se dizolvă către pH = 13 $[Pb(OH)_3]^-$, $[Pb(OH)_4]^{2-}$.

$Co(OH)_2$ precipită la pH = 7,5 roz; în general, precipită săruri bazice sau produși de adsorbție de culoare roz sau albastră. Se oxidează la aer devenind brun.

$Ni(OH)_2$ precipită la pH = 7,2; practic, precipită săruri bazice.

$Zn(OH)_2$ precipită la pH = 6,8; este un amfolit. Se dizolvă către pH = 11,5. Amoniacul dizolvă $Zn(OH)_2$ (amine complexe).

$Be(OH)_2$ precipită la pH = 5,2. Se dizolvă către pH = 13. $Be(OH)_2$ se dizolvă deci puțin în mediu $NH_3 + NH_4^+$, ceea ce permite separarea lui de Mg^{2+}.

$Cr(OH)_3$ precipită la pH = 4,8. Se dizolvă către pH = 14, dînd $[Cr(OH)_4]^-$ verde. Prin fierberea soluției, $Cr(OH)_3$, mai puțin solubil, precipită în totalitate. Se formează adeseori $Cr(OH)_3$ în stare coloidă; el floculează (coagulează), la precipitarea hidroxizilor de fier și de aluminiu, cînd aceștia sînt în cantitate mare; dimpotrivă, cînd $Cr(OH)_3$ domină, flocularea altor hidroxizi este întîrziată.

$Al(OH)_3$ precipită la pH = 4,1 și devine stabil la pH = 6—7; se dizolvă la pH = 9,2—11,9. Formează ușor soluții coloide. $Al(OH)_3$ este un amfolit.

Scanned with OKEN Scanner

$Fe(OH)_3$ precipită la pH = 2,2; poate rămîne în stare coloidă pînă aproape de mediul neutru. În prezența Fe^{2+} se precipită hidroxizi fero-ferici verzi $Fe_3(OH)_8$ sau negri $Fe_4(OH)_{10}$.

$Sn(OH)_2$ precipită la pH = 1,7 în absența combinațiilor complexe (mediu percloric) și se dizolvă către pH = 13.

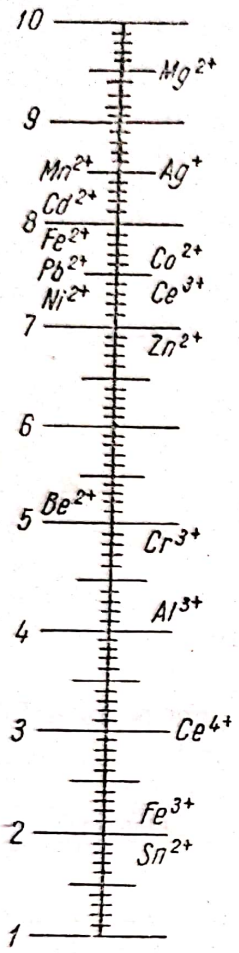


Fig. 17. — Valoarea pH de precipitare a hidroxizilor unor cationi.

După cum se vede din figura 17, ionii situați în partea superioară necesită o concentrație mare de ioni HO^-, pe cînd cei situați la partea inferioară precipită chiar la o concentrație foarte mică de ioni HO^-. Cu cît ionii sînt situați în scară mai jos, cu atît concentrația ionilor HO^- necesară pentru precipitarea lor este mai mică.

Dacă se reglează pH în mediul de reacție cu ajutorul unui reactiv adecvat, se poate face separarea cationilor. De exemplu, dacă se efectuează precipitarea hidroxizilor cu amoniac în prezența de roșu-fenol pînă la virajul culorii indicatorului din galben în roșu, adică la pH = 8, atunci se obține un precipitat de hidroxizi ai tuturor cationilor situați în scară mai jos decît pH = 8 și rămîn în soluție cationii situați mai sus de acest pH.

Valoarea pH la care precipită un hidroxid depinde de sarcina ionului și de raza lui. În general, cu cît sarcina cationului este mai mare și cu cît raza lui este mai mică, cu atît legătura dintre cation și ionii HO^- este mai puternică și cu atît hidroxidul precipită mai ușor. Așadar, pentru a obține un astfel de precipitat este nevoie de o concentrație mai mică de ioni HO^-, adică hidroxidul poate fi precipitat la un pH mai mic.

Cele arătate mai sus sînt în strînsă legătură cu poziția elementelor în sistemul periodic. Valoarea pH de precipitare a unui hidroxid este cu atît mai mare, cu cît elementul este situat mai jos în grupă respectivă, deoarece cu atît mai mare este raza ionică în grupă. De altă parte, la trecerea de la o grupă la alta (de la stînga la dreapta), pH de precipitare a cationilor scade cu creșterea sarcinii lor. În tabelul II se dau cîteva exemple:

Tabelul II

pH de precipitare a hidroxizilor cîtorva cationi

Rîndul	Grupele	
	II	III
3	Mg 9,4	Al 4,1
4	Ca > 11	Sc 5,9
5	Zn 6,8	Ga 3,4
6	Sr > Ca	Y 7,0
7	Cd 8,2	In 3,7
8	Ba > Sr	La 7,9

Scanned with OKEN Scanner

În figura 17, se indică valorile de pH la care începe precipitarea cationilor. Pentru precipitarea lor completă, este nevoie de o concentrație mai mare a ionilor HO^-, adică pH în mediul de reacție trebuie să fie mai mare.

Nu trebuie să se uite, însă, că la valori de pH mari precipitatele hidroxizilor amfoteri trec în soluție. Prin urmare, pentru precipitarea (de exemplu cu amoniac) a cationilor care formează hidroxizi amfoteri, pH trebuie menținut între anumite limite destul de înguste; de exemplu, precipitarea ionului Al^{3+} trebuie făcută la un pH cuprins între 6,5 și 7,5, adică nu la pH = 4,1 cum rezultă din poziția lui în scară, deoarece în afara acestor valori ale pH, solubilitatea hidroxidului de aluminiu crește.

Dintre cationii mai des întîlniți în analiză, care formează hidroxizi amfoteri, fac parte Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+} și Sn^{4+}, Pb^{2+} și Pb^{4+}, Sb^{3+} și Sb^{5+}, Cr^{3+}.

Precipitarea hidroxizilor se face de obicei, fie direct cu hidroxizii alcalini sau cu amoniacul, fie prin hidroliză cu ajutorul sărurilor acizilor slabi cu baze tari. Se folosesc de asemenea amestecuri de diferite baze și acizi cu ajutorul cărora se poate crea în mediul de reacție pH necesar pentru a putea efectua separarea cationilor.

În tabelul III se dau exemple de soluții cu valori diferite de pH, care se obțin amestecînd soluții normale de HCl, CH_3COOH, NH_4OH și NaOH în anumite proporții.

Tabelul III

Valorile de pH obținute prin amestecarea unor electroliți

pH	(HO^-)	NaOH	NH_3	CH_3COOH	HCl	H_2O
		ml soluții 1 n pentru 100 ml soluție cu pH dat				
14	1	100	—	—	—	—
13	0,1	10	—	—	—	90
12	0,01	1	—	—	—	99
11	0,001	—	6	—	—	94
10	10^{-4}	—	87	—	13	—
9	10^{-5}	—	61	—	39	—
8	10^{-6}	—	51	—	49	—
7	10^{-7}	—	50	50	—	—
6	10^{-8}	49	—	51	—	—
5	10^{-9}	39	—	61	—	—
4	10^{-10}	13	—	87	—	—
3	10^{-11}	—	—	6	—	94
2	10^{-12}	—	—	—	1	99
1	10^{-13}	—	—	—	10	90
0	10^{-14}	—	—	—	100	—

Notă. Soluțiile care conțin un amestec de acid și bază sînt echivalente cu soluțiile de săruri cu bază sau cu acid (în funcție de excesul de bază sau de acid).

De exemplu, pentru a prepara o soluție cu pH = 8, trebuie să se amestece 49 ml soluție normală de HCl cu 51 ml soluție normală de NH_4OH; se obține o soluție cu același pH, dacă la 49 ml soluție normală de NH_4Cl se adaugă (51—49) = 2 ml soluție normală de NH_4OH și 49 ml apă.

Pentru a obține o soluție cu pH = 6, trebuie să se amestece 49 ml soluție normală de NaOH cu 51 ml soluție normală de CH_3COOH, sau la 49 ml soluție normală de CH_3COONa să se adauge (51—49) = 2 ml soluție normală de CH_3COOH și 49 ml apă.

Scanned with OKEN Scanner

Separarea cationilor din grupa $(NH_4)_2S$ poate fi efectuată prin precipitare hidrolitică.

Unii hidroxizi ai cationilor din această grupă au un caracter bazic mai pronunțat și precipită la valori de pH mai mari; alții au un caracter bazic mai slab și precipită la valori de pH mai mici. Dacă reactivii sînt bine aleși pentru a obține o soluție cu un anumit pH, se poate realiza separarea cationilor prin precipitare bazică. De exemplu, la soluția de analizat se adaugă un amestec tampon acetic ($CH_3COOH + CH_3COONa$ 1 : 1), se diluează soluția și se fierbe; la un pH cuprins între 3,8 și 4,7 se precipită ionii Fe^{3+} și Al^{3+}, iar ceilalți cationi (Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}) rămîn în soluție.

Este de observat, totuși, că ionul Cr^{3+} este antrenat în precipitat de acetații bazici de fier, atunci cînd conținutul soluției în ioni Fe^{3+} depășește conținutul în ioni Cr^{3+}. În caz contrar, excesul de ioni Cr^{3+} reține în soluție ionii Fe^{3+} și Al^{3+}.

Amestecul de NH_4OH și NH_4Cl formează de asemenea un sistem tampon, care în funcție de concentrațiile acestora, menține între anumite limite pH în mediul de reacție.

În tabelul de mai jos se indică valorile de pH în amestecuri de NH_4OH și NH_4Cl în proporții diferite.

NH_4OH	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	moli/l
NH_4Cl	—	0,1	1,0	2,0	3,0	4,0	moli/l
pH	11,3	9,3	8,3	8,0	7,8	7,6	

Se vede din tabel că pe măsură ce concentrația NH_4Cl crește, concentrația NH_4OH rămînînd constantă, valoarea pH scade.

Rezultă deci că hidroxizii metalici care se separă la un pH $\geqslant 7{,}5$ nu vor precipita în prezență de NH_4Cl. Așa sînt hidroxizii ionilor Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}. În general, în prezența unui exces de NH_4Cl, nu precipită nici $Zn(OH)_2$. Vor precipita însă complet în prezență de NH_4Cl, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Bi(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, deoarece aceștia se separă la un pH $< 7{,}5$.

Unii ioni nu precipită în prezență de NH_4Cl și din cauză că formează amine complexe ușor solubile (amoniacați). Așa sînt ionii Ag^{+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}.

În practica analitică, precipitarea cu amoniac se face de obicei prin adăugarea acestuia la soluția acidă supusă analizei, ceea ce duce la formarea de soluții care conțin atît NH_4OH, cît și NH_4Cl, pH soluției acesteia fiind aproximativ 8. În cazul cînd concentrația acidului sau conținutul în NH_4Cl al soluției este prea mare, la adăugarea amoniacului pH soluției poate fi mai mic și, ca urmare, precipitarea unor cationi nu este posibilă.

Apoi, trebuie să se aibă în vedere că la tratarea soluției cu amoniac, precipitarea unor cationi (Co^{2+}, Ni^{2+} etc.) nu poate avea loc, chiar la o concentrație suficientă de ioni HO^{-}, din cauza formării complecșilor amoniacali. De asemenea, precipitarea hidroxizilor este împiedicată și de alte substanțe care formează complecși (acizii tartric, citric etc.).

Pe de altă parte, dacă în soluție se găsesc anumiți anioni, care în mediu alcalin formează cu cationii combinații greu solubile, la adăugare de amoniac s-ar putea să precipite nu numai cationii care precipită de obicei la concentrația respectivă a ionilor HO^{-}, dar și alți cationi.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, în prezență de PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, $(COO)_2^{2-}$ etc. la adăugarea amoniacului nu precipită numai hidroxizii cationilor, ci și sărurile respective ale acestor cationi și anioni. Din această cauză, de exemplu la pH = 8, în afară de cationii care precipită la acest pH sub formă de hidroxizi, mai precipită și fosfații metalelor alcalino-pămîntoase (Ca, Sr, Ba, Mg).

Deoarece amoniacul precipită un mare număr de cationi, el este puțin indicat pentru separarea lor. Separarea acestora se realizează mult mai bine folosind alți reactivi care precipită hidroxizii, cum sînt piridina, ureea, urotropina (hexametilentetramina) sau fenil-hidrazina.

Piridina, fiind o bază mai slabă decît amoniacul, prin adăugare la o soluție acidă creează un pH = 6,5 și precipită ionii Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} etc. sub formă de hidroxizi, în timp ce ionii Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} rămîn în soluție sub formă de combinații complexe solubile.

De exemplu, precipitarea ionilor Fe^{3+} are loc după schema:

$$FeCl_3 + 3\ H_2O + 3\ C_5H_5N = Fe(OH)_3 + 3\ [C_5H_5NH]\ \ Cl$$

Spre deosebire de amoniac, piridina permite ca printr-o singură precipitare (fără reprecipitare) să se separe cantitativ grupa elementelor care formează sescvioxizi, separînd această grupă nu numai de Ca, Sr, Ba, Mg, K și Na, ci și de cantități mari de Mn, Ni, Co etc.

Ureea $CO(NH_2)_2$ se descompune la fierberea soluției cu degajare de CO_2 și NH_3, acesta din urmă precipitînd cationii sub formă de hidroxizi.

Urotropina pune în libertate prin hidroliză aldehidă formică și amoniac care precipită hidroxidul:

$$(CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O = 6\ HCHO + 4\ NH_3$$

$$Fe^{3+} + 3\ H_2O + 3\ NH_3 = Fe(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

La precipitarea $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ etc. cu aceste baze organice nu sînt antrenați din soluție aproape de loc ionii Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, cum se întîmplă de obicei la precipitarea cu amoniac.

Precipitarea hidroxizilor se mai poate efectua folosind unele reacții în care sînt legați ionii H^+, care se formează prin hidroliză. În această privință, este interesantă precipitarea aluminiului și separarea lui de fier cu ajutorul tiosulfatului de sodiu.

Această operație se bazează pe hidroliza sărurilor de aluminiu.

Pentru exemplificare, considerăm o soluție de $AlCl_3$ care se fierbe cu $Na_2S_2O_3$; clorura de aluminiu hidrolizează:

$$AlCl_3 + 3\ HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3HCl$$

și acidul clorhidric rezultat din hidroliză intră în reacție cu tiosulfatul pe care îl descompune, cu formare de SO_2, care prin fierberea soluției este alungat și soluția este adusă la neutralitate:

$$Na_2S_2O_3 + 2\ HCl = 2\ NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Consumarea HCl în reacția cu $Na_2S_2O_3$ face ca echilibrul hidrolitic să se deplaseze spre dreapta, ajungîndu-se astfel la precipitarea completă a aluminiului ca hidroxid. Acidul sării provoacă, deci, descompunerea tiosulfatului ca și cum ar fi liber.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ca un ion metalic să dea un precipitat în aceste condiții, este necesar ca hidroxidul său să se formeze în mediu neutru, adică la pH = 7.

S-a arătat că hidroxizii de fier și de aluminiu precipită la acest pH și, totuși, aceste două elemente pot fi separate.

Pentru a explica acest fapt trebuie să se țină seama că tiosulfatul de sodiu formează cu sărurile fierului trivalent o sare complexă solubilă de culoare violetă; culoarea dispare treptat, deoarece are loc un fenomen redox:

$$Fe^{3+} + 2\ S_2O_3^{2-} = [Fe(S_2O_3)_2]^-$$

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} = 2\,Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

Se știe că sărurile de fier bivalent hidrolizează foarte puțin, deoarece $Fe(OH)_2$ are un caracter bazic pronunțat, pe cînd $Fe(OH)_3$ are un caracter bazic slab, din care cauză sărurile ferice hidrolizează puternic. Se înțelege, deci, că $Fe(OH)_2$ abia se formează prin hidroliza sărurilor respective la pH = 7. Pe de altă parte, $Fe(OH)_2$ este mult mai solubil (5.10^{-6} moli/litru) decît $Fe(OH)_3$ (3.10^{-10} moli/litru), așa încît precipitarea hidroxidului feros nu se produce sub acțiunea tiosulfatului, pe cînd cu sărurile de aluminiu — și mai ales cu $AlCl_3$ — se poate elimina tot acidul sării și se poate face ca $Al(OH)_3$ să precipite cantitativ, amestecat cu sulf:

$$2AlCl_3 + 3\ Na_2S_2O_3 + 3\ HOH = 2\ Al(OH)_3 + 3\ S + 3\ SO_2 + 6\ NaCl$$

În ceea ce privește sulful, care impurifică precipitatul de $Al(OH)_3$, el poate fi eliminat prin ardere:

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2,$$

hidroxidul de aluminiu fiind transformat în Al_2O_3:

$$2\ Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\ H_2O$$

Pe aceleași considerații generale se bazează metoda cu carbonat de bariu, care poate fi folosită pentru separarea elementelor din grupa $(NH_4)_2S$. Principiul acestei metode este următorul:

Dacă se tratează carbonatul de bariu cu HCl, are loc reacția:

$$2\ HCl + n\ BaCO_3 = BaCl_2 + Ba(HCO_3)_2 + (n - 2)\ BaCO_3$$

Carbonatul de bariu fiind practic insolubil ($P_s = 5.10^{-9}$) și clorura de bariu fiind neutră, aciditatea mediului se datorește carbonatului acid de bariu (pH $\sim$ 5). Or, acesta este un mediu favorabil pentru precipitarea fierului în prezența zincului, manganului, nichelului, cobaltului, care rămîn în soluție.

Această reacție trebuie făcută *la rece*, căci la cald carbonatul acid de bariu se transformă în carbonat de bariu normal cu degajare de CO_2:

$$Ba(HCO_3)_2 \longrightarrow BaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

și în aceste condiții pH crește la 8,6. (Deși foarte greu solubil, $BaCO_3$ este slab hidrolizat și reacționează slab bazic.) Trebuie să se țină seama că la pH = 8,6 (mediu slab alcalin) poate să se producă o slabă precipitare a manganului.

În practică se procedează astfel:

La o soluție conținînd fier, aluminiu, crom, zinc, mangan, nichel, cobalt sub formă de cloruri sau azotați (soluția trebuie să fie pe cît posibil neutră)

Scanned with OKEN Scanner

se adaugă un exces de $BaCO_3$ recent preparat și păstrat în suspensie în apă. Se agită destul de des timp de o oră, după care se aduce precipitatul format pe filtru și se spală cu apă rece; în precipitat se găsesc fierul, aluminiul, cromul și în soluție rămîn zincul, manganul, nichelul, cobaltul și fierul bivalent. Se înțelege că în precipitat și în soluție există și bariu.

Fierul, aluminiul, cromul se găsesc în precipitat sub formă de hidroxizi:

$$2\ Fe^{3+} + 3\ HOH + 3\ BaCO_3 = 2\ Fe(OH)_3 + 3\ Ba^{2+} + 3\ CO_2$$
$$2\ Al^{3+} + 3\ HOH + 3\ BaCO_3 = 2\ Al(OH)_3 + 3\ Ba^{2+} + 3\ CO_2$$
$$2\ Cr^{3+} + 3\ HOH + 3\ BaCO_3 = 2\ Cr(OH)_3 + 3\ Ba^{2+} + 3\ CO_2$$

Ionul Fe^{2+} nu precipită.

Ionul Ni^{2+} nu precipită la rece, dar la fierbere poate fi precipitat în totalitate.

Metoda cu $BaCO_3$ este uneori criticată din cauză că introduce bariul în soluție. Totuși, ea permite separarea unor cationi sub formă de hidroxizi ($Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$) de alți cationi (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}), ceea ce se poate demonstra considerînd curbele de solubilitate ale diferiților hidroxizi și curba de solubilitate a carbonatului de bariu (fig. 18).

pH final al soluției analizate este determinat de concentrația bariului trecut în soluție.

După cum s-a arătat, acest pH este în general 5—6 și permite deci separarea urmărită.

Notă. Suspensia de $BaCO_3$ se prepară amestecînd o soluție de $BaCl_2.2H_2O$ (90 g/litru) cu o soluție de Na_2CO_3 (36 g/litru), în volume egale. Această suspensie are pH = 7,3.

Domeniul de precipitare a hidroxizilor. Dacă se va adăuga o soluție de bază la o soluție care conține o sare de magneziu în concentrație de 10^{-2} mol/l (care este concentrația cea mai uzuală în practica analitică), hidroxidul de magneziu va precipita numai la o anumită valoare a concentrației ionilor HO^-, care se poate calcula pornind de la produsul de solubilitate a hidroxidului.

Într-o soluție 10^{-2} moli/l de sare de magneziu, concentrația ionilor Mg^{2+} are aceeași valoare, adică 10^{-2} ioni-gram/l și deci:

$$P_s = [Mg^{2+}]\ [HO^-]^2 = 6 \cdot 10^{-12}$$

de unde:
$$[HO^-]^2 = \frac{6 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}$$

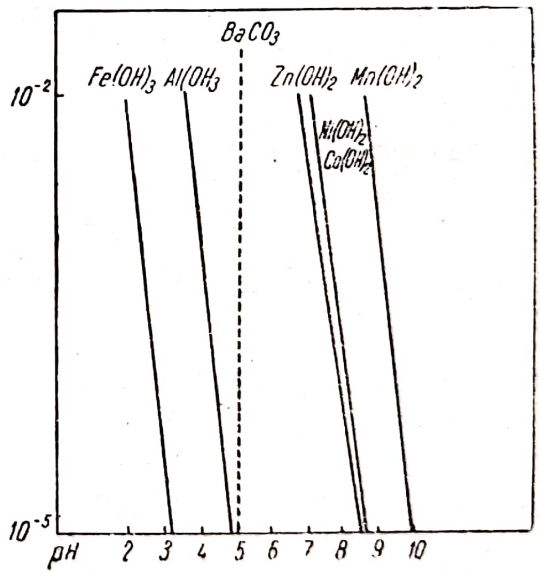


Fig. 18. — Curbele de solubilitate a diferiților hidroxizi și a carbonatului de bariu.

și $[HO^-] = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-12}}{10^{-2}}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-10}} = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$ pentru care pOH = 4,6

$$pH + pOH = 14$$
$$pH = 14 - pOH = 14 - 4{,}6 = 9{,}4$$

Deci, $Mg(OH)_2$ începe să precipite la pH = 9,4.

Scanned with OKEN Scanner

În același mod se calculează pH la începutul precipitării și pentru alți hidroxizi.

Precipitarea $Mg(OH)_2$ va fi practic totală cînd concentrația ionilor de magneziu în soluție ajunge la $[Mg^{2+}] \leqslant 10^{-5}$ ioni-gram/l; atunci concentrația ionilor HO^- este:

$$[HO^-] = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-12}}{10^{-5}}} = \sqrt{6 \cdot 10^{-7}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ pentru care } pOH = 3{,}1 \text{ și } pH = 10{,}9$$

Precipitarea unui hidroxid se consideră cantitativă, cînd mai rămîne în soluție $\frac{1}{1\,000}$ parte din cît exista la începutul precipitării, adică în general 10^{-5} moli/l. De altminteri, reactivii nu mai pot în general să pună în evidență ionii sub această concentrație (aproximativ 1 mg/litru).

Curba de solubilitate a hidroxizilor. Pentru a trasa curba de solubilitate a hidroxizilor este comod să se indice pH de precipitare a unei soluții 10^{-2} moli/l.

Pentru un hidroxid MOH, precipitarea va avea loc într-un domeniu de 3 unități de pH.

Pentru	$M(OH)_2$	1,5	unități de pH
„	$M(OH)_3$	1	„ „
„	$M(OH)_4$	0,75	„ „

Exemplu. Într-o soluție care conține o sare de aluminiu în concentrație de 10^{-2} moli/l, ionul Al^{3+} începe să precipite la $pH = 4{,}1$. La $pH = 5{,}1$ concentrația ionilor Al^{3+} în soluție nu mai este decît 10^{-5} moli și precipitarea este totală la $pH = 6{,}2$.

Hidroxidul începe să se dizolve la $pH = 9$ și dizolvarea este completă la $pH = 11{,}9$. Deci precipitarea este „cantitativă" între $pH = 5$ și $pH = 9$ (fig. 19)

Folosirea curbelor de solubilitate. Cu ajutorul curbelor de solubilitate se pot prevedea anumite reacții. Considerăm, ca exemplu, două cazuri:

1. *Sarea este mai puțin solubilă decît hidroxidul.* Figura 20 reprezintă

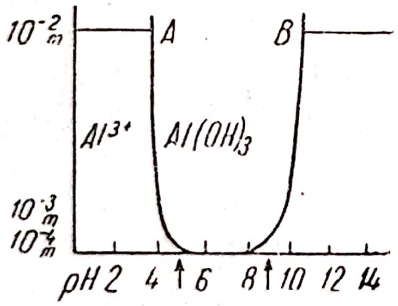


Fig. 19. — Solubilitatea hidroxidului de aluminiu în funcție de pH.

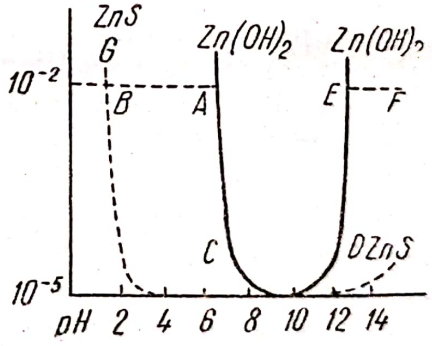


Fig. 20. — Solubilitatea hidroxidului și sulfurii de zinc în funcție de pH.

curbele de solubilitate a sulfurii de zinc și hidroxidului de zinc. Sulfura este mai puțin solubilă decît hidroxidul.

Pentru soluții 0,01 m, pH de precipitare este 1,4 pentru sulfură și 6,8 pentru hidroxid.

Dacă se va adăuga NaOH la o soluție de sare de zinc cu $pH = 0$, atunci pH va crește (G A) pînă în momentul cînd produsul de solubilitate al hi-

Scanned with OKEN Scanner

droxidului: $[Zn^{2+}]\,[HO^-]^2 = P_s$ va fi atins. Din acel moment, o nouă cantitate de NaOH adăugată precipită $Zn(OH)_2$ și pH variază puțin (A C), deoarece ionii HO^- sînt consumați în reacția:

$$Zn^{2+} + 2\ HO^- = Zn(OH)_2$$

Apoi, pH crește repede (C D) pînă în momentul cînd $Zn(OH)_2$ începe să se dizolve.

$$Zn(OH)_2 + HO^- = [Zn(OH)_3]^-$$

În punctul E, soluția este limpede.

Dacă acum, pornind din punctul G, se adaugă puțin cîte puțin sulfură de sodiu (ioni S^{2-}), care, în sensul teoriei protonice este o bază destul de puternică, pH va crește; cînd produsul de solubilitate a sulfurii de zinc: $[Zn^{2+}]\,[S^{2-}] = P_s$ este atins, ZnS precipită. Dacă se continuă cu adăugarea Na_2S, ionii S^{2-} vor fi consumați pînă cînd precipitarea va lua sfîrșit. Apoi, pH va crește repede (fig. 20).

2. *Sarea este mai solubilă decît hidroxidul.* Exemplu: precipitarea unei sări de zinc cu ionul BO_2^-.

În acest caz avem în vedere produșii de solubilitate:

$$P_{sZn(BO_2)_2} = [Zn^{2+}]\,[BO_2^-]^2 \text{ și } P_{sZn(OH)_2} = [Zn^{2+}]\,[HO^-]^2$$

Considerăm o soluție acidă a unei sări de zinc în concentrație 10^{-2} m, în care introducem reactivul puțin cîte puțin. Ionul BO_2^- fiind o bază (în accepția teoriei protonice):

$$BO_2^- + H^+ \rightleftarrows HBO_2$$

vom parcurge pe graficul de mai sus linia G A. În punctul A, hidroxidul de zinc începe să precipite. Totuși, în prezența unui exces suficient de ioni BO_2^-, produsul de solubilitate a $Zn(BO_2)_2$ poate fi depășit și atunci precipitatul va fi un amestec de borat de zinc și hidroxid de zinc.

În general, în cazul cînd hidroxidul este produsul cel mai puțin solubil, adăugarea unei sări a unui acid slab va determina precipitarea hidroxidului.

INFLUENȚA PRECIPITĂRII ASUPRA pH

S-a arătat influența pH asupra precipitării. În mod reciproc, precipitarea poate să determine o variație a pH în soluție.

Exemplu: acidul cianhidric la care se adaugă ioni Ag^+.

Acidul cianhidric este un acid slab ($K = 7.10^{-10}$). Soluția normală de HCN are pH = 4,6 și, în această soluție, concentrațiile sînt foarte apropiate de:

$$[HCN] = 1;\ [CN^-] = [H^+] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$$

Adăugînd ioni Ag^+ în exces, va precipita AgCN:

$$Ag^+ + CN^- = AgCN$$

pentru care $P_s = [Ag^+]\,[CN^-] = 7 \cdot 10^{-15}$

Prin dispariția ionilor CN^-, echilibrul:

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

se va deplasa spre dreapta și se vor forma alți ioni CN^- și H^+, conform legii maselor. Concentrația ionilor CN^- trebuie să rămînă mică, deoarece produsul de solubilitate a AgCN este mic. Se poate spune că, practic, ionii CN^- dispăruți sînt în număr egal cu ionii Ag^+ introduși în soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se adaugă ioni Ag^+ în cantitate egală cu HCN inițial, adică 1, concentrația ionilor H^+ va fi egală cu 1 și pH va trece de la 4,6 la 0.

În acest caz, HCN se comportă ca un acid tare.

Dispariția prin precipitare a unuia dintre ioni, acid sau bazic (în accepția teoriei protonice), mărește în aparență puterea bazei sau acidului corespunzător.

ALEGEREA REACTIVULUI DE PRECIPITARE

Produsul de solubilitate a electroliților greu solubili este de mare folos la alegerea reacțiilor necesare pentru separarea ionilor prin metoda precipitării.

De exemplu pentru separarea ionului Pb^{2+} dintr-o soluție a unei sări de plumb, este necesar să se precipite ionul Pb^{2+} sub formă de $PbCrO_4$ (cu ajutorul K_2CrO_4) și nu sub formă de $PbSO_4$ (cu ajutorul H_2SO_4) pentru că:

$$P_{s(PbCrO_4)} = [Pb^{2+}]\ [CrO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-14}$$

iar

$$P_{s(PbSO_4)} = [Pb^{2+}]\ [SO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-8}$$

Considerînd că la precipitarea ionului Pb^{2+} sub formă de $PbCrO_4$ s-a întrebuințat un exces de 0,005 moli/l din reactivul de precipitare, în acest caz concentrația ionilor Pb^{2+} rămași în soluție este:

$$[Pb^{2+}] = \frac{P_{s(PbCrO_4)}}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0{,}4 \cdot 10^{-11} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ ioni-g/l}$$

sau

$$[Pb^{2+}] = 207 \times 4 \cdot 10^{-12} = 828 \cdot 10^{-12} = 8{,}28 \cdot 10^{-10} \text{ g/l}$$

(207 este greutatea atomică a plumbului).

Dacă însă se precipită ionul Pb^{2+} sub formă de $PbSO_4$, exact în aceleași condiții, concentrația ionilor Pb^{2+} rămași în soluție este cu mult mai mare, și anume:

$$[Pb^{2+}] = \frac{P_{s(PbSO_4)}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-3}} = 0{,}4 \cdot 10^{-5} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ ioni-g/l}$$

sau:

$$[Pb^{2+}] = 207 \times 4 \cdot 10^{-6} = 828 \cdot 10^{-6} = 8{,}28 \cdot 10^{-4} \text{ g/l}$$

Datele de mai sus arată că precipitarea ionului Pb^{2+} sub formă de $PbCrO_4$ este mult mai completă.

DIZOLVAREA PRECIPITATELOR

S-a arătat că reacția de precipitare are loc între ioni și că, după precipitarea unui electrolit greu solubil BA (cazul general), se stabilește un echilibru între faza solidă și soluția saturată în ionii electrolitului:

$$\underset{\text{faza solidă}}{BA} \rightleftarrows \underset{\text{soluția saturată}}{B^+ + A^-}$$

Acest echilibru este deplasat spre dreapta, adică în sensul dizolvării precipitatului, cînd unul din ionii electrolitului greu solubil formează cu unul din ionii dizolvantului o combinație slab disociată sau un ion complex.

Scanned with OKEN Scanner

Dizolvarea carbonaților. Considerăm precipitatul de $CaCO_3$ obținut la tratarea unei soluții de $CaCl_2$ cu $(NH_4)_2CO_3$:

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3 + 2NH_4Cl$$

Dacă se adaugă HCl diluat, precipitatul de $CaCO_3$ se dizolvă cu efervescență:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + \underset{\swarrow \quad \searrow}{H_2CO_3}$$
$$CO_2 \quad H_2O$$

Fenomenul de dizolvare se explică astfel:

La adăugarea HCl se introduc în sistem ioni H^+, care reacționează cu ionii CO_3^{2-} din soluția saturată aflată deasupra precipitatului de $CaCO_3$; ia naștere H_2CO_3 slab disociat, care, fiind și nestabil, se descompune formînd H_2O și CO_2, care părăsește sistemul. Ca urmare, concentrația ionilor CO_3^{2-} scade în soluție și se strică echilibrul între faza solidă și soluția saturată. Pentru restabilirea echilibrului, conform legii acțiunii maselor, o nouă cantitate de $CaCO_3$ se dizolvă și fenomenul se repetă, adică echilibrul este deplasat mereu spre dreapta pînă la dizolvarea totală a precipitatului de $CaCO_3$.

Pentru ca reacția să decurgă favorabil este necesar ca acidul dizolvant să fie mai tare decît acidul sării-precipitat.

De exemplu, acidul cianhidric ($K = 7 \cdot 10^{-10}$) nu descompune carbonații; dimpotrivă, acidul carbonic ($K_1 = 4 \cdot 10^{-7}$) scoate acidul cianhidric din soluțiile sărurilor lui.

Solubilitatea $CaCO_3$ poate fi determinată prin calcul.

Dizolvarea oxalatului de calciu. În acest caz se ține seama de echilibrul:

$$\underset{\text{faza solidă}}{(COO)_2Ca} \rightleftharpoons Ca^{2+} + \underset{\substack{\text{soluția} \\ \text{saturată}}}{(COO)_2^{2-}}$$

Ca și în cazul precedent, echilibrul poate fi deplasat spre dreapta, adică în sensul dizolvării precipitatului, sub influența ionilor H^+ aduși de soluția unui acid tare (HCl), deoarece se formează acidul oxalic mai slab disociat decît acidul clorhidric:

$$(COO)_2Ca + 2\ HCl = CaCl_2 + (COOH)_2$$

Solubilitatea oxalatului de calciu este:

$$[(COO)_2^{2-}] = [Ca^{2+}] = S = 5 \cdot 10^{-5}\ \text{moli/l}$$

În prezența HCl (de exemplu 0,1 moli $= 10^{-1}$), concentrația ionilor $(COO)_2^{2-}$ (concentrația molară a oxalatului) scade și se poate calcula ținînd seama că constantele corespunzătoare celor două trepte de disociere ale acidului oxalic sînt:

$$K_1 = 7 \cdot 10^{-2} \qquad \text{și} \qquad K_2 = 6{,}5 \cdot 10^{-5},$$

deci constanta de disociere totală este:

$$K = \frac{[H^+]^2\,[(COO)_2^{2-}]}{[(COOH)_2]} = K_1 \cdot K_2 = 4{,}2 \cdot 10^{-6}$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ultima relație se deduce concentrația ionilor $(COO)_2^{2-}$ în soluție:

$$[(COO)_2^{2-}] = \frac{K\,[(COOH)_2]}{[H^+]^2}$$

Introducem în această relație, valorile corespunzătoare constantei K ($4{,}2 \cdot 10^{-6}$) și concentrațiilor $[H^+] = 10^{-1}$ și $[(COOH)_2] = 5 \cdot 10^{-5}$ (deoarece se poate considera concentrația acidului oxalic care se formează din $5 \cdot 10^{-5}$ moli $(COO)_2Ca$ ca fiind egală cu aceeași valoare) și se obține:

$$[(COO)_2^{2-}] = \frac{4{,}2 \cdot 10^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-5}}{10^{-1} \cdot 10^{-1}} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ moli/l}$$

de unde se vede că $[(COO)_2^{2-}]$, adică concentrația molară a oxalatului de calciu, a scăzut de 1 000 de ori (de la $5 \cdot 10^{-5}$ moli/l la $2 \cdot 10^{-8}$ moli/l), cu alte cuvinte s-a dizolvat din precipitat $1 \cdot 10^{-3}$ moli.

Din cele de mai sus, se vede că dizolvarea precipitatelor în acizi se datorește cantității foarte mici de substanță care trece în soluție, adică se datorește ionilor rezultați din disocierea ei, care reacționează cu ionii acidului dizolvant.

S-a arătat că pentru a se obține dizolvarea unui precipitat într-un acid, trebuie ca acidul dizolvant să fie mai tare decît acidul sării-precipitat.

Dar se cunosc și alte cazuri. De exemplu, precipitatul de Bi_2S_3 nu se dizolvă în CH_3COOH, cu toate că acest acid este mai tare decît acidul sării-precipitat (H_2S). Dizolvarea nu se produce, deoarece Bi_2S_3 are o solubilitate extrem de mică: $S = 2 \cdot 10^{-15}$ moli/l (sulfura de bismut este un precipitat din cele mai greu solubile cunoscute.) Prin urmare, în soluție există extrem de puțini ioni S^{2-} rezultați din disocierea Bi_2S_3.

$$Bi_2S_3 \rightleftarrows 2Bi^{3+} + 3S^{2-}$$

Pentru a se produce dizolvarea Bi_2S_3 ar trebui ca ionii H^+, rezultați din disocierea CH_3COOH, să se unească cu ionii S^{2-}, rezultați din disocierea Bi_2S_3, pentru a se forma H_2S. Or, ionii S^{2-} fiind în număr prea mic, reacția:

$$S^{2-} + 2H^+ = H_2S$$

nu poate avea loc.

Acest exemplu arată că la dizolvarea unui precipitat, în afară de gradul de disociere a acidului dizolvant, în raport cu gradul de disociere a acidului sării-precipitat, solubilitatea electrolitului greu solubil joacă un rol esențial. Așa se explică solubilitatea unor sulfuri în HCl și insolubilitatea altora, cu toate că sînt săruri ale aceluiași acid.

Dizolvarea $Mg(OH)_2$ în prezența NH_4Cl. Solubilitatea $Mg(OH)_2$ în apă este foarte mică ($2 \cdot 10^{-4}$ moli/l sau 0,01 g/l) așa că el dă repede o soluție saturată. Între precipitatul de $Mg(OH)_2$ și soluția lui saturată se stabilește echilibrul:

$$\underset{\text{faza solidă}}{Mg(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{soluția saturată}}{Mg^{2+} + 2HO^-}$$

Dacă se adaugă NH_4Cl se introduc în sistem ioni NH_4^+, care se unesc cu ionii HO^- ai hidroxidului și formează NH_4OH slab disociat, iar ionii Mg^{2+} rămîn în soluție. Prin scăderea concentrației ionilor HO^- în soluție, se strică echilibrul între faza solidă și soluția saturată. Pentru a se reveni la starea de echilibru, o nouă cantitate din precipitat se dizolvă și apoi se disociază în

Scanned with OKEN Scanner

ioni Mg^{2+} și HO^-; ionii HO^- trec iarăși în NH_4OH, iar ionii Mg^{2+} se adaugă la cei deja existenți în soluție și procesul continuă pînă la dizolvarea completă a precipitatului de $Mg(OH)_2$, dacă bineînțeles s-a adăugat o cantitate suficientă de NH_4Cl.

Este deci evident că precipitarea $Mg(OH)_2$ nu se poate face decît în absența sărurilor de amoniu.

Se poate calcula proporția în care scade concentrația ionilor HO^- ai $Mg(OH)_2$ (care se traduce prin dizolvarea acestuia) în prezența NH_4Cl.

Într-o soluție saturată de $Mg(OH)_2$, concentrația ionilor HO^- este:

$$[HO^-] = \sqrt[3]{2P_{s\ Mg(OH)_2}} = \sqrt[3]{2(6{,}0 \cdot 10^{-12})} = 2 \cdot 10^{-4} \qquad (1)$$

dar în prezență de 0,1 moli NH_4Cl, concentrația ionilor HO^- se micșorează foarte mult.

Expresia constantei de disociere a NH_4OH este:

$$K = \frac{[NH_4^+]\,[HO^-]}{[NH_4OH]} \qquad (2)$$

de unde:

$$[HO^-] = \frac{K \cdot [NH_4OH]}{[NH_4^+]} \qquad (3)$$

Introducînd în relația (3) valorile celor 3 factori:

$$K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$[NH_4OH] = 2 \cdot 10^{-4}$$

(concentrația NH_4OH care se formează din $2 \cdot 10^{-4}$ ioni-gram HO^- (relația 1) se poate considera egală ca valoare)

$$[NH_4^+] = 1 \cdot 10^{-1}$$

se obține:

$$[HO^-] = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-4}}{1 \cdot 10^{-1}} = 3{,}6 \cdot 10^{-8}$$

Deci concentrația ionilor HO^- a scăzut de 10 000 de ori.

Dizolvarea cu formare de combinații complexe. Se pot da numeroase exemple de transformare a precipitatelor în combinații complexe solubile, prin deplasarea echilibrului spre dreapta din cauza micșorării concentrației unuia din ionii soluției de electrolit greu solubil:

Astfel:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]\,Cl$$

$$Cd(OH)_2 + 4KCN = K_2\,[Cd(CN)_4] + 2KOH$$

În primul caz, după precipitarea AgCl și stabilirea echilibrului:

$$\underset{\text{faza solidă}}{AgCl} \rightleftharpoons \underset{\text{soluția saturată}}{Ag^+ + Cl^-}$$

concentrația ionului Ag^+ în soluția saturată este:

$$[Ag^+] = \sqrt{P_{s(AgCl}} = \sqrt{1{,}7 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$$

Scanned with OKEN Scanner

iar în prezență de 0,1 moli NH_3 concentrația ionilor Ag^+ se micșorează foarte mult.

Expresia constantei de instabilitate a ionului diamminoargentic $[Ag(NH_3)_2]^+$ este:

$$K = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 9 \cdot 10^{-8}$$

de unde:

$$[Ag^+] = \frac{K \cdot [[Ag(NH_3)_2]^+]}{[NH_3]^2}$$

Concentrația ionului complex care se formează din $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ ioni-gram Ag^+ se poate considera ca avînd o valoare egală:

$$[[Ag(NH_3)_2]^+] = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$$

iar

$$[NH_3] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ și } K = 9 \cdot 10^{-8} \text{ (vezi mai sus).}$$

Introducînd valorile acestor 3 factori în ultima relație se obține:

$$[Ag^+] = \frac{9 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-5}}{(1 \cdot 10^{-1})^2} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$$

În cazul al doilea, echilibrul este:

$$\underset{\text{faza solidă}}{Cd(OH)_2} \rightleftarrows \underset{\text{soluția saturată}}{Cd^{2+} + 2HO^-}$$

și concentrația ionului Cd^2 în soluția saturată este dată de relația:

$$[Cd^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{P_{s\,Cd(OH)_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4}} = 1 \cdot 10^{-5},$$

dar în prezență de 0,1 moli KCN, concentrația ionilor Cd^{2+} scade extrem de mult.

Expresia constantei de instabilitate a ionului complex este:

$$K = \frac{[Cd^{2+}]\,[CN^-]^4}{[[Cd(CN)_4]^{2-}]} = 1 \cdot 10^{-17}$$

de unde:

$$[Cd^{2+}] = \frac{K[[Cd(CN)_4]^{2-}]}{[CN^-]^4}$$

Concentrația ionului complex care se formează din $1 \cdot 10^{-5}$ ioni-gram Cd^{2+} se poate considera ca avînd aceeași valoare:

$$[[Cd(CN)_4]^{2-}] = 1 \cdot 10^{-5}$$

iar

$$[CN^-] = 1 \cdot 10^{-1} \text{ și } K = 1 \cdot 10^{-17} \text{ (vezi mai sus).}$$

Introducînd aceste valori în relația de mai sus se obține:

$$[Cd^{2+}] = \frac{1 \cdot 10^{-17} \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{(1 \cdot 10^{-1})^4} = \frac{1 \cdot 10^{-22}}{1 \cdot 10^{-4}} = 1 \cdot 10^{-18}$$

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația substanței dizolvante în mediul de reacție. Referindu-ne din nou la precipitatul de AgCl, care prin tratare cu amoniac se dizolvă cu formarea ionului complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ și considerînd că precipitatul dizolvat în totalitate corespunde la concentrația 0,01 m (10^{-2}), care este cazul cel mai frecvent întîlnit în analiză, vom avea relațiile următoare:

$$P_s = [Ag^+]\,[Cl^-] = 2\cdot10^{-10} \text{ în care } [Cl^-] = 10^{-2}$$

de unde:

$$[Ag^+] = \frac{2\cdot10^{-10}}{10^{-2}} = 2\cdot10^{-8}$$

$$K_{[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{[Ag^+]\,[NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 10^{-7} \text{ în care } [Ag(NH_3)_2]^+ = 10^{-2}$$

de unde:

$$[NH_3]^2 = \frac{K\cdot[[Ag(NH_3)_2]^+]}{[Ag^+]} = \frac{10^{-7}\cdot10^{-2}}{2\cdot10^{-8}} = 5\cdot10^{-2}$$

și

$$[NH_3] = \sqrt{5\cdot10^{-2}} = 2{,}2\cdot10^{-1} = 0{,}22$$

Deci dizolvarea precipitatului de AgCl va fi completă în mediul amoniacal 0,3 m.

COPRECIPITAREA[1]

În marea majoritate a cazurilor, precipitatele separate din soluții nu sînt complet pure; ele conțin cantități variabile de substanțe străine.

De exemplu, dacă la o soluție de K_2SO_4 se adaugă o soluție de $BaCl_2$ în exces, se precipită cantitativ ionul SO_4^{2-}, sub formă de $BaSO_4$, după schema:

$$K_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 + 2KCl$$

Soluția din care se separă precipitatul va conține două săruri: reactivul în exces ($BaCl_2$) și sarea rezultată din reacție (KCl).

Precipitatul se impurifică cu substanțele aflate în soluția cu care el se găsește în contact.

Antrenarea de către precipitat a substanțelor impurificatoare se numește coprecipitare.

Coprecipitarea este de două feluri:

1. Prin adsorbție.
2. Prin includere (prin ocluziune).

1. În coprecipitarea prin adsorbție, impuritățile se așază la suprafața particulelor precipitatului. În general, un precipitat are cea mai mare putere de adsorbție față de ionii comuni, adică față de ioni identici cu cei din rețeaua sa cristalină.

În cazul precipitatului de $BaSO_4$, acesta adsoarbe mai ales ionii Ba^{2+} și SO_4^{2-}.

---

[1] Problemele legate de partea teoretică și practică a coprecipitării au fost studiate, mai ales, de către cercetătorii sovietici. În acest domeniu de cercetări menționăm — ca prezentînd o importanță deosebită — lucrările acad. V. G. Hlopkin și colaboratorii săi.

Scanned with OKEN Scanner

Puterea de adsorbție este direct proporțională cu suprafața precipitatului, deci cu gradul său de finețe. Este evident că la un precipitat obținut sub formă de cristale mari, fenomenul de adsorbție va fi neglijabil.

Cea mai mare putere de adsorbție față de ionii străini o au coloizii (precipitați proaspăt).

Așa, de exemplu, particulele solului de AgI, precipitat proaspăt cu ajutorul KI în exces dintr-o soluție conținînd $AgNO_3$, adsorb ionii negativi și pozitivi din soluția de KI; ia naștere un dublu strat electric, rezultînd *o micelă*. Particulele solului de AgI au structura următoare:

$$\overbrace{\underbrace{\{m\,[AgI]\;nI^-,\;(n-x)\;K^+\}^{x-}}_{\text{particula coloidă}}\;xK^+}^{\text{micela}}$$

în care m este numărul moleculelor de AgI, care formează agregatul; n este numărul de ioni I^- puternic adsorbiți pe suprafața agregatului (de obicei $m \gg n$).

Afară de acești ioni puternic adsorbiți, în compoziția particulei intră de obicei — în cantitate mică — și alți ioni cu sarcini de semn opus, *contraioni*.

Astfel, în cazul considerat, afară de ionii I^-, în compoziția particulei intră ionii K^+, care constituie contraionii. Totuși, numărul acestor ioni de potasiu (n — x) este mai mic decît numărul ionilor de iod (n), din care cauză particula coloidă are sarcină electrică negativă (x^-). Ceilalți ioni de potasiu (xK^+) se află în mediul care înconjură particula, formînd în jurul acesteia un strat.

Fenomenul se explică prin faptul că — spre deosebire de particulele cristaline la formarea cărora particulele se compensează datorită forțelor de atracție electrostatice în rețeaua cristalină — la formarea particulelor coloide forțele nu se pot compensa și urmarea este că are loc atragerea excesului de ioni din soluție.

La aceasta contribuie și polaritatea apei, care înconjură fiecare particulă coloidă.

În funcție de condițiile de preparare și purificare a solului *m*, *n* și *x* pot varia între limite destul de largi.

Particula coloidă, împreună cu stratul de ioni de potasiu (xK^+), care o înconjură, constituie micela[1].

În figura 21 este reprezentată schematic micela unui sol de AgI, format în prezența unui exces de KI.

Linia continuă interioară conturează agregatul, pe suprafața căruia sînt adsorbiți ionii de iod; împreună cu agregatul, aceștia formează nucleul particulei. Linia punctată delimitează particula coloidă. Linia continuă exterioară conturează micela.

Din figură se vede că semnul negativ al sarcinii, pe care o poartă particula pe suprafața ei, este determinat de sarcina negativă a ionilor de iod puternic adsorbiți, care intră în compoziția nucleului particulei coloide. Acești ioni se numesc ioni care determină potențialul.

---

[1] La scrierea formulelor de felul celei de mai sus, agregatul se încadrează în paranteze pătrate, iar particula coloidă în acolade, indicîndu-se semnul și mărimea sarcinii în dreapta, sus.

Scanned with OKEN Scanner

În urma cercetărilor efectuate, s-a putut stabili că în solul de AgI, în afară de ionii I^-, rolul unor ioni determinanți de potențial îl mai pot avea Br^-, Cl^-, CN^-, SCN^-, însă niciodată ionii NO_3^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, HO^-.

Deosebirea dintre aceste două grupe de ioni constă în faptul că ionii din prima grupă se pot adsorbi specific, avînd dimensiuni aproximativ egale cu cele ale ionilor de iod, pe cînd ionii din grupa a doua nu posedă o asemenea proprietate.

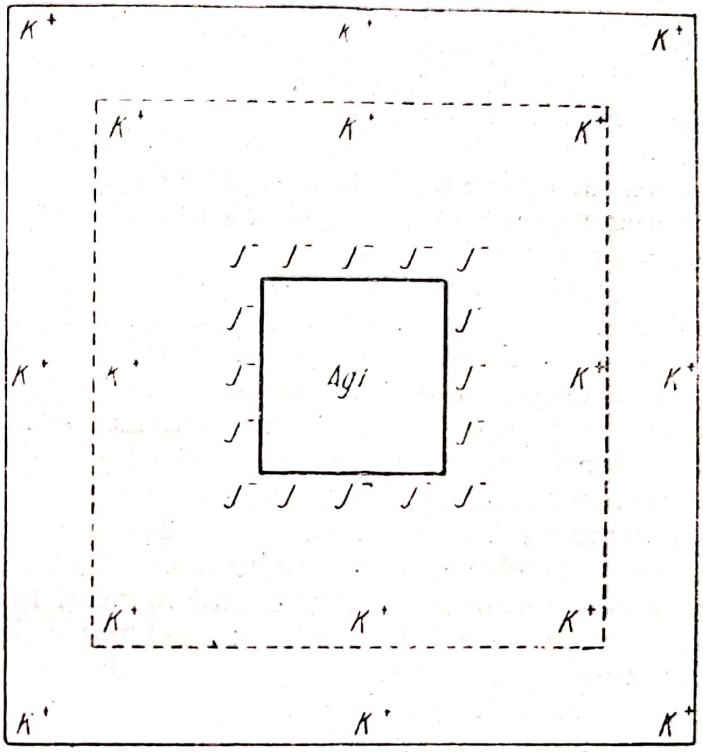


Fig. 21. — Micela solului de iodură de argint în prezență de iodură de potasiu în exces.

Rezultă, prin urmare, că nu orice fel de ioni pot fi determinanți de potențial, ci numai cei care sînt în stare de a se adsorbi specific pe suprafața particulelor coloide.

Prin distrugerea dublului strat electric, ionii adsorbiți pot fi înlăturați. Aceasta se realizează prin spălare cu apă conținînd un electrolit convenabil, cînd particulele coloide se unesc formînd agregate mari, vizibile; coloidul floculează (coagulează). Ionul cu sarcină electrică mare deplasează ionul cu sarcină electrică mică, iar la sarcină egală ionul cu numărul de ordine mai mare deplasează ionul cu numărul de ordine mai mic. Totuși, dacă un ion cu sarcină mică este în cantitate mare, poate să deplaseze un ion cu sarcină mai mare.

Fenomenul invers coagulării este peptizarea (vezi la dispersii coloide).

2. Coprecipitarea prin includere este fenomenul de includere a dizolvantului sau particulelor străine în întreaga rețea a precipitatului.

În acest fel de coprecipitare se încadrează și fenomenul de includere prin formare de cristale mixte (includere prin izomorfism). Acest fenomen se petrece cînd soluția conține, de exemplu, ionii Pb^{2+} și Ba^{2+}, care, prin adăugarea reactivului H_2SO_4, precipită formînd cristale în același sistem ($PbSO_4$ și $BaSO_4$ sînt substanțe izomorfe).

Includerea substanței străine este înlesnită cînd precipitarea are loc cu încetul. În aceste cazuri, impuritățile nu mai pot fi înlăturate prin spălare cu apă conținînd un anumit electrolit. Pentru a ne scăpa de ele, este necesară dizolvarea precipitatului, urmată de diluare și apoi reprecipitarea (diluarea are de scop ca ionii ce pot fi adsorbiți sau incluși să fie aduși la concentrație mai mică).

Din cele expuse, rezultă că fenomenul coprecipitării poate duce la erori însemnate în operațiile analitice însoțite de formarea precipitatelor.

În cele ce urmează, se indică erorile și pierderile care se pot produce în cursul analizei calitative, precum și întrebuințarea coprecipitării în chimia analitică calitativă după datele indicate de I.M. Korenman[1].

După cum se știe, la grupa hidrogenului sulfurat în soluție acidă precipită ionii Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Bi^{3+} etc. sub formă de sulfuri foarte puțin solubile, pe cînd ionii Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+} etc. nu precipită în aceleași condiții; aceștia se separă la grupa analitică următoare.

Totuși, dacă soluția acidă conține ionii ambelor grupe analitice, o dată cu precipitarea sulfurilor grupei hidrogenului sulfurat, se produce și coprecipitarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu. Se înțelege că antrenarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu la precipitarea sulfurilor grupei hidrogenului sulfurat poate să ducă la erori în mersul analizei grupei respective.

Afară de aceasta, la precipitarea ulterioară a cationilor grupei sulfurii de amoniu se vor înregistra pierderi datorită faptului că acești cationi au fost precipitați în parte sau în totalitate la grupa precedentă. Din această cauză, deseori impuritățile care s-au depus complet prin coprecipitare — o dată cu precipitatele, formate anterior — nu mai pot fi puse în evidență.

Ionii care formează combinații mai solubile pot coprecipita cu combinațiile mai puțin solubile. După cum se știe, la adăugarea unui reactiv comun, se depune întîi combinația cu produs de solubilitate mai mic și în urmă se depune combinația cu produsul de solubilitate mai mare. În practică, o separare totală poate fi realizată în cazul în care produsul de solubilitate a celei de a doua combinații este cel puțin de o mie de ori mai mare decît produsul de solubilitate a primei combinații. Însă aceste considerații nu țin seama de posibilitatea coprecipitării și, din această cauză, ele sînt uneori infirmate de experiență.

De exemplu, produsul de solubilitate a $BaSO_4$ (10^{-10}) este mai mult de o mie de ori mai mic decît produsul de solubilitate a sulfatului de calciu ($6 \cdot 10^{-5}$) și, de aceea, ne-am putea aștepta ca, prin adăugarea treptată a acidului sulfuric, să realizăm separarea completă a bariului de calciu. Totuși s-a dovedit prin experiență că precipitatul de $BaSO_4$ conține cantități apreciabile de $CaSO_4$ coprecipitat, care poate ajunge pînă la 7%.

Se pot cita numeroase alte cazuri, care arată cît de importantă și actuală este problema purificării precipitatelor analitice.

Este de menționat și modificarea valorii precipitatelor. Astfel, precipitatele depuse capătă uneori o culoare neobișnuită, ca o consecință a coprecipitării, fapt care poate da loc la confuzii. De exemplu, precipitatul alb de ZnS, obținut prin acțiunea H_2S în prezența unei soluții-tampon de acetat, se colorează în verde datorită coprecipitării nichelului. De asemenea, prezența nichelului provoacă colorarea precipitatului de sulfură de cadmiu în brun sau chiar negru.

Altă cauză de eroare în analiza calitativă este modificarea formei cristalelor precipitatului, datorită coprecipitării substanțelor străine, ceea ce exclude uneori posibilitatea identificării corecte prin metoda microcristaloscopică. De exemplu, sulfatul de calciu formează cristale caracteristice (ace lungi și subțiri), însă în prezența sărurilor ferice sau a sărurilor de crom se formează un precipitat de cristale mixte. În prezența ionilor Fe^{3+}, forma

[1] Sovsajdenie v analiticeskoi himii, Uspehi himii, 1954, nr. 1.

Scanned with OKEN Scanner

cristalelor mixte este a unor prisme mici dreptunghiulare, iar în prezența ionilor Cr^{3+}, a unor prisme hexagonale și rombice.

De asemenea, forma cristalelor de $BaSO_4$ se modifică mult în funcție de natura și cantitatea impurităților coprecipitate.

Literatura de specialitate citează multe asemenea exemple.

Întrebuințări ale coprecipitării în analiza calitativă. Coprecipitarea este considerată de unii autori numai ca o sursă de erori în analiză, dar ea trebuie privită și ca factor care poate servi la rezolvarea multor probleme de chimie analitică.

Precipitarea substanțelor din soluții foarte diluate nu este posibilă direct cu nici un reactiv; concentrația lor fiind prea mică în soluție nu se poate atinge produsul de solubilitate nici pentru combinațiile foarte greu solubile și, din această cauză, precipitarea nu poate avea loc.

Concentrația ionului precipitabil poate fi mărită, firește, prin evaporarea unui mare volum de soluție. Așa se procedează, de exemplu, la determinarea urmelor de metale grele în apa potabilă, în care caz se evaporă 1—5 litri de apă, acidulată cu HCl, pînă la un volum de 100—150 ml și apoi se face precipitarea cu H_2S (N.K. Ignatov, P.D. Vinokurov).

Dacă se urmărește determinarea micilor cantități de plumb, se recomandă evaporarea pînă la uscare a unui volum de 10 litri apă, după care plumbul se caută în reziduu (I.M. Kolthoff și E.B. Sandell).

Dacă evaporarea permite concentrarea ionului căutat, în schimb ea prezintă neajunsul că necesită un timp îndelungat și, în plus, duce la concentrarea și a celorlalte substanțe aflate în soluție.

Această problemă poate fi rezolvată mai simplu și mai repede, folosind coprecipitarea prin izomorfism sau prin adsorbție. În amîndouă cazurile, o cantitate mică de impuritate, aflată în prealabil într-o cantitate mare de soluție se găsește acum într-o cantitate mică de precipitat. Se aduce precipitatul în soluție cu ajutorul unui dizolvant potrivit, întrebuințat în cantitate mică, după care se identifică substanța impurificatoare. În acest mod, coprecipitarea constituie un mijloc expeditiv de concentrare a substanței impurificatoare. Se poate realiza astfel o creștere a concentrației de 20 000 de ori și chiar mai mult.

Pentru punerea în evidență a unor cantități foarte mici de plumb în apa care curge prin țevi de plumb (apa de conductă), se recomandă coprecipitarea plumbului cu $CaCO_3$ (N.I. Blok, E.B. Sandell). Pentru aceasta se ia un volum mare de apă la care se adaugă Na_2CO_3; se obține un precipitat de $CaCO_3$, în cantitate relativ mică, conținînd plumbul coprecipitat prin adsorbție. Precipitatul se dizolvă într-un volum minim de CH_3COOH sau HCl și, în soluția rezultată, plumbul este identificat cu ajutorul KI sub formă de PbI_2 galbenă sau cu H_2S sub formă de PbS neagră. Prin acest procedeu, plumbul poate fi determinat și cantitativ.

Pentru cercetarea nichelului s-a preconizat coprecipitarea acestuia cu $Mg(OH)_2$, apoi separarea și identificarea lui cu ajutorul reactivului Ciugaev. S-a putut pune astfel în evidență 5 γ nichel în 5 litri soluție (V.T. Ciuiko).

Bismutul poate fi coprecipitat cu CuS; se poate astfel separa și determina 10 γ bismut la litru de soluție, adică într-o soluție cu un conținut în bismut de $5 \cdot 10^{-8}$ ioni-gram la litru.

Scanned with OKEN Scanner

Mercurul aflat într-o soluţie ce conţine 10^{-10} ioni-gram la litru poate fi separat cu CuS.

Metoda coprecipitării permite, deci, separarea şi identificarea unei impurităţi la o concentraţie de 10^{-10} ioni-gram la litru, dar se consideră că este posibil să se poată realiza coprecipitarea şi identificarea unei impurităţi la concentraţii şi mai mici.

Este de observat că la concentrarea unui ion prin coprecipitare, în precipitat se găsesc de obicei şi alţi ioni, care coprecipită şi ei, aşa că este extrem de greu să se realizeze concentrarea şi separarea unui singur ion.

Cercetătorul sovietic V.T. Ciuiko a arătat că acest lucru este totuşi posibil, dacă se foloseşte o metodă de concentrare adecvată, adică precipitînd de mai multe ori ionul căutat, pe suporturi diferite.

La fiecare precipitare, ionul căutat trebuie să coprecipite practic în totalitate, iar ionii însoţitori nu trebuie să coprecipite, sau trebuie să treacă eventual numai parţial în precipitat.

Iată, de exemplu, mersul concentrării unei cantităţi de 10γ Ni^{2+}, după metoda propusă de V.T. Ciuiko, dintr-o soluţie conţinînd şi alţi ioni din grupa sulfurii de amoniu, şi anume: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{2+} şi Co^{2+}, aflaţi în mare exces (cîte 25—100 mg din fiecare).

Soluţia în care se găsesc aceşti cationi se acidulează cu HCl, se încălzeşte la 40—50°, apoi se adaugă o soluţie de fericianură de potasiu în mic exces, care, în urmă, se îndepărtează cu o sare de zinc; se precipită fericianurile de zinc, mangan şi cobalt şi precipitatul conţine ca impurităţi coprecipitate toată cantitatea de nichel şi mici cantităţi de fier, crom şi aluminiu.

Prin această primă precipitare, se separă nichelul de masa principală a sărurilor de fier, crom şi aluminiu.

Precipitatul se spală şi apoi se agită de cîteva ori cu o soluţie alcalină; trec în soluţie ionii $[Fe(CN)_6]^{3-}$, Zn^{2+}, Cr^{3+} şi Al^{3+}, iar în precipitat se găsesc hidroxizii de mangan, cobalt, fier şi nichel. Urmează spălarea precipitatului, după care acesta se dizolvă în HCl la cald, se adaugă sulfat de hidrazină, se alcalinizează uşor, se adaugă KCN, se aduce amestecul pînă la fierbere şi se oxidează cu apă de brom.

În aceste condiţii, se formează un precipitat de $MnO(OH)_2$ care conţine nichelul în totalitate şi fierul în cantitate mică.

Precipitatul se dizolvă în HCl, se neutralizează excesul de acid şi apoi se tratează cu o soluţie de Na_2S, adăugată picătură cu picătură. Precipitatul format acum din sulfura de fier şi nichelul coprecipitat se dizolvă în HCl în prezenţa $KBrO_3$. În concentratul astfel obţinut se găseşte practic toată cantitatea iniţială de nichel şi o cantitate mică de fier ca impuritate. După aceasta, urmează purificarea concentratului prin extragerea nichelului cu cloroform, după ce în prealabil s-a adăugat acid citric, un exces de amoniac şi dimetilglioximă. Extractul cloroformic obţinut conţine întreaga cantitate de nichel, aproape lipsit de impurităţi.

Metoda coprecipitării poate fi întrebuinţată la separarea unor ioni, care coprecipită pe un anumit suport, de alţi ioni care nu coprecipită. Astfel, ferocianura de zinc precipită dintr-o soluţie neutră sau slab acidă în prezenţa clorurii de amoniu şi dacă soluţia conţine o cantitate mică de nichel, acesta coprecipită cu ferocianura de zinc, în timp ce sărurile ferice practic nu coprecipită.

Scanned with OKEN Scanner

Această metodă permite separarea nichelului în prezența fierului, chiar dacă acesta din urmă se găsește în soluția inițială într-o proporție de 1 500 de ori mai mare.

Aluminiul poate fi separat de calciu și de magneziu, folosind ca suport fosfatul de fier; aluminiul coprecipită cu fosfatul de fier, pe cînd calciul și magneziul nu coprecipită (F. Feigl).

Coprecipitarea pe suporturi care pot fi îndepărtate cu ușurință este cea mai avantajoasă. De exemplu, cuprul, zincul etc. coprecipită cu sulfura de mercur. Precipitatul se spală, se usucă și apoi se calcinează și, în felul acesta, sulfura de mercur este îndepărtată prin volatilizare, iar impuritatea rămîne sub formă de oxid sau de sulfat.

Prin această metodă se poate realiza separarea impurităților (în concentrație mică) de precipitat, fapt care înlesnește foarte mult efectuarea în continuare a analizei.

Un alt suport, care prin calcinare se volatilizează, este sulfura de arsen, întrebuințată la coprecipitarea metalelor grele.

În efectuarea corectă a unei analize, prezența unor anumite substanțe poate constitui piedici serioase, care se impun a fi înlăturate.

Ca exemplu vom considera cazul separării cationilor din grupa sulfurii de amoniu. Înainte de separarea acestor cationi, metoda de analiză obișnuită prevede alcalinizarea cu amoniac a soluției de analizat. Dacă această soluție conține și fosfați sau săruri ale metalelor alcalino-pămîntoase, la alcalinizare se precipită fosfați sau alte săruri greu solubile ale acestor metale și, ca urmare, cationii alcalino-pămîntoși nu vor putea fi puși în evidență la grupa analitică respectivă. Pentru acest motiv, fosfații se îndepărtează înainte de a proceda la separarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu.

În acest scop se poate folosi coprecipitarea prin adsorbție pe precipitatul de acid metastanic, obținut după cum urmează:

— După precipitarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat și separarea sulfurilor respective prin filtrare, soluția se aduce prin evaporare la un volum mic, se adaugă acid azotic concentrat în exces și se evaporă la sec pentru îndepărtarea clorurilor. Se toarnă acid azotic peste reziduu și apoi se introduce puțin staniol, după care se încălzește; se formează un precipitat de acid metastanic cu care coprecipită fosfatul (staniul metalic se adaugă pînă cînd o porțiune din soluție nu mai dă reacția ionului PO_4^{3-} cu molibdat de amoniu).

După separarea fosfaților se poate proceda la precipitarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu.

Coprecipitarea poate servi și la îmbunătățirea condițiilor de precipitare. Astfel, experiența a arătat că dacă se tratează o soluție de sare pură cu un anumit reactiv, de multe ori cationul sării nu este precipitat în totalitate. Însă în prezența altor cationi, care precipită cu același reactiv, se poate realiza o precipitare practic completă.

De exemplu, plumbul nu poate fi precipitat în totalitate cu ajutorul amoniacului, sub formă de $Pb(OH)_2$, însă în prezența unei sări ferice se precipită complet atît $Fe(OH)_3$, cît și $Pb(OH)_2$.

De asemenea, bismutul nu precipită complet cu ajutorul amoniacului (sau al hidroxidului de sodiu), sub formă de $Bi(OH)_3$, decît dacă în soluție se află cationi precipitabili cu aceiași reactivi. Precipitarea cantitativă a unor mici cantități de bismut, cu ajutorul amoniacului, se poate realiza

Scanned with OKEN Scanner

dacă se introduce în soluție o anumită cantitate de sare ferică (V.F. Hildebrand, G.E. Landell).

S-a observat că zincul și manganul (în mici cantități) precipită sub formă de sulfuri cu încetul și nu în totalitate. Afară de aceasta, dacă precipitatul este în cantitate mică, la separarea prin filtrare și la spălarea lui se pot produce pierderi mari. Aceste neajunsuri pot fi evitate aproape complet dacă înainte de precipitare se adaugă o anumită cantitate de clorură mercurică. În aceste condiții are loc precipitarea sulfurii de mercur și coprecipitarea practic cantitativă a ZnS și MnS. Cantitatea de precipitat astfel obținută fiind relativ mare, acesta poate fi separat prin filtrare și apoi spălat cu pierderi neînsemnate. Precipitatul este apoi calcinat pentru a îndepărta sulfura de mercur prin volatilizare, iar zincul și manganul rămîn sub formă de oxizi.

Astăzi se întrebuințează în practica analitică numeroase reacții în care se folosesc drept reactivi diferiți coloranți. Dintre acestea menționăm două reacții bazate pe coprecipitarea coloranților prin adsorbție.

— O reacție pentru cadmiu în care se întrebuințează ca reactiv p. nitrofenildiazoamino-azobenzen (I.M. Korenman).

În mediu alcalin, acest reactiv dă o soluție violetă, iar în prezența cadmiului colorantul se adsoarbe pe suprafața precipitatului alb de $Cd(OH)_2$ — în timpul cînd acesta se depune — colorîndu-l în roșu-portocaliu sau în roșu. Culoarea este perceptibilă chiar la o concentrație de 1 : 100 000. În aceleași condiții, magneziul dă o culoare albastră.

Cum în prezența cianurii de potasiu cadmiul nu dă această reacție, avem posibilitatea de a identifica magneziul în prezența cadmiului.

— Reacția Kuznețov pentru zinc, bazată pe adsorbția coloranților pe precipitatul de $Zn_3K_2\,[Fe(CN)_6]_2$.

În prezența $K_4\,[Fe(CN)_6]$, violetul de metil se colorează în albastru; adăugînd o soluție de sare de zinc apare o colorație galbenă. O schimbare de culoare se observă și prin folosirea verdelui de malahit, a albastrului de metilen, a safraninei T, a fucsinei bazice etc.

Pentru a vedea cît de variate sînt posibilitățile de întrebuințare a coprecipitării în analiza chimică, mai menționăm următoarele reacții:

— O reacție pentru bariu.

După cum se știe, sulfatul de bariu este un precipitat alb puțin caracteristic. Dacă se face precipitarea sulfatului de bariu în prezența permanganatului de potasiu, acesta din urmă coprecipită cu sulfatul de bariu, care se colorează în violet.

Se recomandă efectuarea reacției în felul următor:

Se ia o picătură din soluția de sare de bariu la care se adaugă o picătură soluție de permanganat de potasiu 5%, o picătură acid sulfuric 1 *n* și o picătură soluție saturată de acid sulfuros. Acidul sulfuros are acțiune reducătoare asupra permanganatului, decolorîndu-l; respectiv, el decolorează permanganatul aflat în soluție, dar nu și permanganatul coprecipitat cu sulfatul de bariu. În aceste condiții, precipitatul obținut are o culoare caracteristică.

Plumbul se comportă în mod asemănător: coprecipitarea permanganatului cu sulfatul de plumb (alb) duce la depunerea unui precipitat de culoare roșie-brună.

— Altă reacție pentru bariu.

Scanned with OKEN Scanner

După cum se știe, sulfatul de plumb se dizolvă într-o soluție de acetat de amoniu. Dacă la această soluție se adaugă o soluție de sare de bariu, are loc precipitarea sulfatului de bariu cu care coprecipită sulfatul de plumb. S-a observat că în aceste condiții se depune o cantitate de precipitat cu mult mai mare decît în cazul precipitării sulfatului de bariu singur. De aceea chiar soluții foarte diluate de săruri de bariu (care nu mai dau precipitate cu acid sulfuric) formează un precipitat sau o tulbureală, atunci cînd sînt amestecate cu o soluție de sulfat de plumb în acetat de amoniu. Datorită coprecipitării sulfatului de plumb, bariul poate fi pus în evidență chiar în concentrație de 1 : 250 000 (F. Feigl).

— O reacție pentru cadmiu.

Într-o soluție amoniacală, ionii Cu^{2+} și Cd^{2+} se găsesc sub formă de ammine complexe. Într-o astfel de soluție, ferocianura de potasiu nu precipită cuprul și cadmiul.

Adăugînd un oxalat sau un tartrat alcalin, complexul de cupru nu suferă nici o schimbare, pe cînd complexul de cadmiu se descompune după schema:

$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + (COO)_2^{2-} \longrightarrow Cd(COO)_2 + 4\ NH_3$$

Complexul de cupru este mai stabil decît complexul de cadmiu:

$$K\,[Cu(NH_3)_4]^{2+} = 4{,}6 \cdot 10^{-16}$$
$$K\,[Cd(NH_3)_4]^{2+} = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$$

Sarea de cadmiu rezultată reacționează cu ferocianura de potasiu și formează un precipitat alb de ferocianură de cadmiu cu care coprecipită și ferocianura de cupru, depunîndu-se un precipitat roșu-carmin.

Această metodă permite să se pună în evidență 20γ ioni Cd^{2+} în 1 ml soluție (S.M. Efros).

Sărurile de cupru singure nu formează precipitate în condițiile de mai sus.

— O reacție pentru magneziu.

Iodul elementar, în soluție alcalină, formează iodură și hipoiodid:

$$I_2 + 2\ HO^- \rightleftarrows I^- + IO^- + H_2O$$

Se ia 1 ml soluție de iod 1,5% într-o soluție de KI 3% la care se adaugă, picătură cu picătură, o soluție de NaOH 0,1 n pînă cînd lichidul capătă o culoare galbenă-deschisă (este necesar să se evite un exces de hidroxid alcalin).

Adăugînd soluției de mai sus 1 ml dintr-o soluție conținînd ionul Mg^{2+}, se formează $Mg(OH)_2$ datorită căruia echilibrul în reacția indicată este deplasat spre stînga; se separă iod liber, care este adsorbit de precipitat, acesta căpătînd o culoare roșie-închisă.

Această reacție este pozitivă chiar cu soluții milinormale de sare de magneziu (V.I. Petrașen).

— O reacție pentru lantan, care servește și la identificarea acetaților.

Dacă într-o soluție slab acidă de sare de lantan se introduce acetat de sodiu și o soluție de iod, după care amestecul se tratează cu amoniac, se formează un precipitat de acetat bazic de lantan, care adsoarbe iodul, colorîndu-se în albastru.

Din cele de mai sus se vede că fenomenul coprecipitării poate constitui uneori o sursă de erori în analiză, dar el poate aduce și servicii în rezolvarea multor probleme ale chimiei analitice.

De aceea, analistul trebuie să cunoască foarte bine procesele ce au loc la coprecipitare.

Scanned with OKEN Scanner

HIDROLIZA SĂRURILOR

După cum se știe, sînt unele săruri ale căror soluții apoase au reacție acidă sau bazică. Astfel, soluțiile de NH_4Cl și $FeCl_3$ au reacție acidă, pe cînd soluțiile de Na_2CO_3 și KCN au reacție alcalină.

Considerăm două din aceste săruri (NH_4Cl și KCN); ele se disociază electrolitic astfel:

$$NH_4Cl \rightleftarrows Cl^- + NH_4^+$$

$$KCN \rightleftarrows CN^- + K^+$$

Întrucît aciditatea unei soluții este produsă de ionii H^+, iar alcalinitatea de ionii HO^- și pentru că acești ioni nu rezultă din disocierea electrolitică a sărurilor, trebuie să se admită că ionii de H^+ sau cei de HO^- se formează prin acțiunea apei asupra sărurilor dizolvate în ea. Avem deci:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows HCl + NH_4OH$$

$$KCN + HOH \rightleftarrows HCN + KOH$$

Se vede că în ambele cazuri se formează un acid și o bază în cantități echivalente (1 mol de acid și 1 mol de bază). Ar urma deci ca soluția să fie neutră.

Dar se știe că disocierea nu este la fel de puternică pentru toți acizii și pentru toate bazele. În timp ce HCl este un acid puternic disociat, NH_4OH este o bază slab disociată; cantitatea de ioni H^+ puși în libertate de HCl este mai mare decît aceea de ioni HO^- eliberați de NH_4OH. De aceea soluția capătă reacția ionilor care se găsesc în cantitate mai mare, adică a ionilor în exces; deci soluția capătă reacția ionilor H^+ și ca urmare, soluția de NH_4Cl este acidă.

În cazul cianurii de potasiu lucrurile se petrec invers.

Hidroxidul de potasiu este o bază tare, este deci puternic disociat în ioni, pe cînd acidul cianhidric este un acid slab, deci puțin ionizat. La cantitățile echivalente de acid și bază rezultate din reacția cianurii de potasiu cu apa, proporția de ioni HO^- este mai mare de cît a ionilor H^+; soluția are deci reacția ionilor HO^-, adică reacție bazică.

Așadar, totdeauna cînd acidul unei sări este puternic, iar baza ei este slabă, sau invers, cînd baza sării este puternică și acidul ei este slab, vor exista în soluție un acid și o bază și soluția va avea în primul caz reacție acidă, iar în al doilea caz va avea o reacție bazică.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră sarea unui acid slab cu o bază slabă, acidul fiind totuși mai tare decît baza, este ușor de înțeles că reacția soluției va fi mai slab acidă decît în cazul cînd acidul sării ar fi puternic.

Iată, de exemplu, reacțiile formiatului de amoniu și clorurii de amoniu cu apa:

$$HCOONH_4 + HOH \rightleftarrows HCOOH + NH_4OH$$

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows HCl + NH_4OH$$

În amîndouă cazurile soluția va fi acidă, din cauză că acidul este mai tare decît baza, dar aciditatea soluției de formiat de amoniu va fi mai mică decît a soluției de clorură de amoniu, căci HCOOH este un acid mai slab disociat decît HCl.

La fel, dacă se consideră o sare a unui acid slab cu o bază slabă — baza fiind însă de tărie mai mare decît acidul — reacția soluției va fi mai slab alcalină decît în cazul în care baza sării ar fi puternică.

Dacă însă se consideră o sare cu acidul și baza ambii slabi, dar de tărie egală, cum este de exemplu CH_3COONH_4, atunci soluția acestei sări va avea reacție neutră ($K_{CH_3COOH} = K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$).

Prin urmare, soluțiile sărurilor provenite din acizi slabi și baze slabe sînt neutre atunci cînd tăria acidului și a bazei sînt de același ordin de mărime.

Considerăm și cazul cînd atît acidul cît și baza sării sînt tari, de exemplu $NaNO_3$.

Dacă hidroliza s-ar produce, ecuația chimică ar fi:

$$NaNO_3 + HOH \rightleftarrows HNO_3 + NaOH$$

Vor rezulta astfel acidul și baza puternic disociați, practic disociați în același grad. Deci soluția va avea reacție neutră.

Dacă se compară acum cazul acid și bază ambii tari, cu cazul acid și bază ambii slabi, în amîndouă cazurile soluțiile sînt neutre.

Reacția acestor soluții nu ne spune nimic despre hidroliza sării, adică despre cantitatea de sare transformată în acid și bază prin acțiunea apei și pentru a avea o idee exactă despre gradul de hidroliză, va trebui să se considere mai îndeaproape raporturile cantitative dintre concentrațiile ionilor din soluție.

MECANISMUL HIDROLIZEI

Se știe că apa disociază electrolitic într-o proporție foarte mică în ioni H^+ și ioni HO^-; într-un litru de apă pură, la 25°, există 10^{-7} grame ioni H^+ și o cantitate egală de ioni HO^-, ceea ce dă naștere la următorul echilibru:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

Între concentrațiile ionilor H^+ și HO^-, pe de o parte și concentrația moleculelor nedisociate de apă, pe de altă parte, există următoarea relație dată de legea maselor:

$$\frac{[H^+]\,[HO^-]}{[H_2O]} = K$$

adică relația care ne dă constanta de disociere a apei.

Întrucît o cantitate extrem de mică de apă este disociată, se poate considera concentrația moleculelor nedisociate de apă ca fiind constantă și ea poate fi înglobată în constanta de disociere.

Atunci relația de mai sus devine:

$$[H^+]\ [HO^-] = K_{H_2O}$$

Se numește produs ionic, produsul concentrației ionilor în care se disociază un electrolit.

În acest caz, K_{H_2O} este deci produsul ionic al apei și este constant la o temperatură dată, însă variază, respectiv crește cu temperatura. La temperatura ambiantă, $K_{H_2O} = 10^{-14}$.

Variația produsului ionic al apei cu temperatura:

t°	0°	20°	22°	40°
K_{H_2O}	$1{,}3.10^{-15}$	$8{,}6.10^{-15}$	1.10^{-14}	$3{,}8.10^{-14}$
t°	60°	80°	100°	
K_{H_2O}	$1{,}3.10^{-13}$	$3{,}4.10^{-13}$	$7{,}4.10^{-13}$	

Pentru calculele practice, în locul constantei de disociere a apei se întrebuințează produsul ionic K_{H_2O}, care este o mărime mai comodă.

Fenomenul de hidroliză — sau de disociere hidrolitică — se datorește ionilor H^+ și HO^- în care se disociază apa, iar *cauza principală a hidrolizei este formarea unor combinații slab disociate.*

De exemplu, se amestecă două soluții conținînd cantități echivalente dintr-un acid slab și o bază tare.

Dacă apa nu ar fi ionizată, s-ar obține molecula de apă nedisociată și sarea respectivă, disociată, conform cu ecuația:

$$\underset{\text{acid slab}}{HA} + \underset{\text{baza tare}}{BOH} = \underset{\text{presupusă neionizată}}{HOH} + \underset{\text{sarea disociată în anionul și cationul respectiv}}{(A^- + B^+)}$$

Reacția aceasta ar fi totală, deci ireversibilă — așa cum de altfel este formulată — deoarece formarea moleculei de apă, presupusă neionizabilă, ar face să dispară orice cauză de întoarcere la sistemul inițial, prin absența ionilor H^+ și HO^- ai apei.

Dacă se introduc în ecuație ionii în care se disociază dizolvantul (apa) vom avea:

$$\underset{\substack{\text{aceeași sare}\\ \text{puternic disociată}}}{(A^- + B^+)} + \underset{\text{ionii apei}}{(H^+ + HO^-)} = \underset{\text{acidul slab}}{HA} + \underset{\text{baza puternic disociată}}{(B^+ + HO^-)}$$

Sarea este aproape complet disociată în anioni A^- și cationi B^+ și alături de acești ioni avem ionii apei. După regula bine cunoscută, se formează totdeauna combinația cea mai puțin disociată. Or, acidul HA luat în lucru este un acid slab și deci ionii H^+ și anionii A^- se vor uni pentru a forma molecule practic nedisociate de acid HA, cationii B^+ și anionii HO^- rămînînd în soluție.

Prin formarea moleculelor nedisociate de acid slab HA, se îndepărtează din soluție un anumit număr din ionii de hidrogen ai apei și ,ca urmare, se strică echilibrul dintre moleculele de apă și ionii ei, ceea ce provoacă conti-

Scanned with OKEN Scanner

nuarea disocierii apei; se formează noi cantităţi de ioni de hidrogen, care se combină la rîndul lor cu anionii A^-, formînd molecule de acid slab HA etc. şi, în acelaşi timp, creşte numărul de ioni oxidril în soluţie. Dar reacţia nu merge prea departe în acest sens. Dat fiind că produsul ionic al apei este o mărime constantă:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[HO^-] = 10^{-14}$$

concentraţia ionilor H^+ scade pe măsură ce creşte numărul ionilor HO^- şi ea devine curînd atît de mică, încît legarea ulterioară a ionilor de hidrogen nu mai este posibilă. Atunci se stabileşte un echilibru nou, atît între moleculele apei şi ionii ei, cît şi între moleculele de acid HA şi ionii lui ($H^+ + A^-$), şi cu aceasta procesul de creştere a numărului de ioni oxidril încetează.

Deşi echilibrul reacţiei de mai sus este mult deplasat spre stînga (din cauza bazei tari), totuşi, după cum arată ecuaţia ionică:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^-$$

apare în soluţie în timpul reacţiei un anumit exces de ioni oxidril şi soluţia sării BA are o reacţie alcalină.

În felul acesta se produce, de exemplu, hidroliza acetatului de sodiu:

$$CH_3COO^- + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + HO^-$$

sau în forma moleculară:

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + NaOH$$

Lucrurile se vor petrece invers în cazul unei sări formate dintr-o bază slabă şi un acid tare; în acest caz, excesul de ioni H^+ va da soluţiei caracterul acid.

Aşa se explică, de exemplu, hidroliza triclorurii de bismut, de pe urma căreia soluţia este puternic acidă, deoarece conţine o sare bazică nedisociată şi acid clorhidric puternic disociat, conform cu ecuaţia:

$$BiCl_3 + HOH \rightleftarrows BiOCl + 2(H^+ + Cl^-)$$

Este evident că hidroliza va fi cu atît mai avansată, cu cît K_{H_2O} va fi mai mare; cum K_{H_2O} creşte cu temperatura, hidroliza va creşte şi ea cu temperatura (vezi mai departe).

Cele arătate mai sus se pot rezuma astfel:

Hidroliza sau disocierea hidrolitică a sărurilor se datoreşte ionilor apei şi din această hidroliză rezultă acidul şi baza din care a provenit sarea. Prin urmare, hidroliza este reacţia inversă neutralizării.

Se disociază hidrolitic sărurile acizilor tari cu baze slabe, sărurile acizilor slabi cu baze tari şi sărurile acizilor slabi cu baze slabe.

Soluţiile sărurilor acizilor tari cu baze slabe au reacţie acidă, cele ale acizilor slabi cu baze tari au reacţie alcalină, iar soluţiile sărurilor acizilor slabi cu baze slabe sînt mai slab acide sau mai slab bazice decît în cazul cînd numai acidul sau numai baza sînt tari.

Aciditatea sau alcalinitatea acestor soluţii depind de raportul dintre constantele de disociere ale acidului şi bazei.

Cu toate că sărurile acizilor slabi cu baze slabe hidrolizează mai puternic decît celelalte două categorii de săruri amintite, soluţiile lor sînt uneori neutre, şi anume atunci cînd acidul şi baza sînt de aceeaşi tărie, cu alte

cuvinte, cînd constanta de disociere a acidului este egală ca valoare cu constanta de disociere a bazei: $K_a = K_b$ (cazul CH_3COONH_4).

Sărurile unor acizi foarte slabi, volatili, cu baze foarte slabe greu solubile, cum sînt de exemplu $Al_2(CO_3)_3$ și Al_2S_3, nici nu pot exista în soluție, deoarece hidroliza lor este completă.

$$Al_2S_3 + 6\ HOH = 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2S$$

(cazul precipitării ionului Al^{3+} la grupa a III-a analitică)

$$Al_2(CO_3)_3 + 6\ HOH = 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Nu hidrolizează sărurile acizilor tari cu baze tari.

Dacă reacția cu apa a unor asemenea săruri (ca de exemplu $NaNO_3$) ar avea loc, am avea:

$$(Na^+ + NO_3^-) + (H^+ + HO^-) \rightleftarrows (H^+ + NO_3^-) + (Na^+ + HO^-)$$

Ar lua astfel naștere HNO_3 și NaOH, adică un acid și o bază ambii tari, deci complet disociați, așa că am avea în prezență mari cantități de ioni H^+ și HO^-. Dar aceștia nu pot să stea alături decît într-o proporție care să satisfacă valoarea produsului ionic al apei:

$$K_{H_2O} = [H^+]\,[HO^-] = 10^{-14}$$

Ca urmare, ionii H^+ și HO^- în exces se vor combina, formînd molecule de apă nedisociate.

Rezultatul este că vor exista în soluție ionii NO_3^- și Na^+ (ai sării) în mare cantitate, iar reacția soluției va fi aceeași ca a apei pure, adică neutră.

Este deci limpede că nu poate fi vorba de hidroliză în cazul sărurilor formate din acizi tari și baze tari.

EXPRESIA MATEMATICĂ A CONSTANTEI DE HIDROLIZĂ

1. Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază tare.

Considerăm o sare BA formată dintr-un acid slab și o bază tare. Această sare disociază electrolitic astfel:

$$BA \rightleftarrows A^- + B^+$$

Dacă se consideră reacția hidrolitică în acest caz, atunci avem:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^- \qquad (1)$$

$$B^+ + HOH \rightleftarrows BOH + H^+ \qquad (2)$$

Se vede că din reacția (1) rezultă molecule de acid slab HA și ioni HO^- în număr egal.

Din reacția (2) rezultă baza BOH, care fiind o bază tare, este complet disociată în ioni, așa că reacția (2) are următorul aspect:

$$B^+ + HOH \rightleftarrows B^+ + \underbrace{HO^- + H^+}_{H_2O}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că HO^- și H^+ sînt ionii apei, așa că cei doi membri ai ecuației sînt identici. Cu alte cuvinte, în această reacție starea finală este identică cu starea inițială și se poate considera că reacția (2) nu are loc.

Așadar, în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază tare, echilibrul hidrolitic este reprezentat numai de reacția (1), din care rezultă acid slab HA și ioni HO^- în cantități echivalente.

Cum acidul HA este foarte puțin disociat, deoarece este un acid slab, soluția conține un exces de ioni HO^- și deci va avea reacție alcalină.

Întrucît reacția (1) este o reacție reversibilă, la punctul de echilibru se poate aplica legea maselor și se obține:

$$\frac{[HA]\,[HO^-]}{[A^-]\,[H_2O]} = K \qquad (3)$$

Deoarece concentrația moleculelor de apă nedisociate este foarte mare — mai ales în cazul soluțiilor diluate — se poate considera că această concentrație este constantă și se poate nota:

$$K \cdot [K_2O] = K_h$$

Relația (3) devine deci:

$$\frac{[HA]\,[HO^-]}{[A^-]} = K_h \qquad (4)$$

K_h se numește constanta de hidroliză sau constanta hidrolitică a sării.

Pe de altă parte, constanta de disociere a acidului slab HA este dată de următoarea relație:

$$\frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = K_a$$

din care se poate scoate valoarea factorului $[A^-]$:

$$[A^-] = \frac{K_a \cdot [HA]}{[H^+]}$$

Introducînd valoarea factorului $[A^-]$ în relația (4), care ne dă constanta de hidroliză și simplificînd termenii asemenea se obține:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

Deci, în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază tare, constanta de hidroliză K_h este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei și constanta de disociere a acidului slab.

2. **Cazul sărurilor formate dintr-un acid tare și o bază slabă.**

Se procedează la fel ca în cazul precedent, considerînd reacțiile hidrolitice pentru o sare BA formată dintr-un acid tare și o bază slabă:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^- \qquad (1)$$

$$B^+ + HOH \rightleftarrows BOH + H^+ \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul HA care ia naştere din reacţia (1), fiind un acid tare, este aproape complet disociat şi echilibrul este deplasat spre stînga, adică membrul întîi al ecuaţiei rămîne neschimbat:

$$A^- + HOH \rightleftarrows A^- + \underbrace{H^+ + HO^-}_{H_2O}$$

şi deci se poate considera că reacţia (1) nu are loc.

Dimpotrivă, baza BOH care ia naştere din reacţia (2) fiind o bază slabă, este foarte puţin disociată şi reacţia are loc de la stînga la dreapta, formîndu-se un număr egal de molecule BOH şi ioni H^+ (se observă că aici lucrurile se petrec invers de cît la sărurile acizilor slabi cu baze tari).

Deci, în cazul unei sări formate dintr-un acid tare şi o bază slabă, echilibrul hidrolitic este reprezentat numai de reacţia (2).

Deoarece baza BOH este o bază slabă, ea este foarte puţin disociată şi soluţia conţine un exces de ioni H^+, deci va avea reacţia acidă.

Aplicînd legea maselor, rezultă:

$$\frac{[BOH]\ [H^+]}{[B^+]\ [HOH]} = K$$

şi deoarece [HOH] este constantă se poate scrie:

$$\frac{[BOH]\ [H^+]}{[B^+]} = K_h \quad \text{(constanta de hidroliză a sării)} \qquad (3)$$

Din valoarea constantei de disociere a bazei BOH se scoate valoarea factorului $[B^+]$:

$$\frac{[B^+]\ [HO^-]}{[BOH]} = K_b \text{ de unde } [B^+] = \frac{K_b \cdot [BOH]}{[HO^-]}$$

Introducînd valoarea lui $[B^+]$ în relaţia (3), care dă constanta de hidroliză, rezultă:

$$K_h = \frac{[BOH]\ [H^+]}{\frac{K_b \cdot [BOH]}{[HO^-]}}$$

şi simplificînd termenii de acelaşi fel, se obţine mai departe:

$$K_h = \frac{[H^+]\ [HO^-]}{K_b} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

de unde se vede că în cazul unei sări formate dintr-un acid tare şi o bază slabă, constanta de hidroliză K_h este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei şi constanta de disociere a bazei slabe.

3. **Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab şi o bază slabă.**

Fie o sare BA formată dintr-un acid slab şi o bază slabă. Se consideră şi în acest caz reacţiile hidrolitice:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^- \qquad (1)$$

$$B^+ + HOH \rightleftarrows BOH + H^+ \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul HA care ia naștere din reacția (1) este un acid slab, deci puțin disociat; prin urmare, reacția (1) dă un exces de ioni HO^-.

De asemenea, baza BOH care ia naștere din reacția (2) este o bază slabă, adică slab disociată, deci din reacția (2) rezultă un exces de ioni H^+.

Excesul de ioni HO^- și H^+ se combină spre a forma molecule de apă nedisociate, căci acești ioni nu pot sta alături decît în proporția corespunzătoare valorii produsului ionic al apei, astfel că reacția hidrolitică se poate scrie:

$$\underset{\substack{\text{sarea acidului slab}\\ \text{cu baza slabă}}}{A^- + B^+} + HOH \rightleftarrows HA + BOH$$

La aceasta se aplică legea maselor și se obține:

$$\frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-]\,[B^+]} = K_h \text{ (constanta hidrolitică a sării)} \qquad (a)$$

în care nu mai figurează [HOH], ca avînd o valoare constantă.

Din relațiile care dau constantele de disociere ale acidului și bazei se scot valorile $[A^-]$ și $[B^+]$:

$$\frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]} = K_a \text{ și } \frac{[B^+]\,[HO^-]}{[BOH]} = K_b$$

$$[A^-] = \frac{K_a \cdot [HA]}{[H^+]} \text{ și } [B^+] = \frac{K_b \cdot [BOH]}{[HO^-]}$$

Valorile $[A^-]$ și $[B^+]$ se introduc în relația (a), care dă constanta de hidroliză și se obține:

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{\dfrac{K_a \cdot [HA]}{[H^+]} \cdot \dfrac{K_b \cdot [BOH]}{[HO^-]}}$$

Eliminînd factorii asemenea, se obține mai departe:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [HO^-]}{K_a \cdot K_b} = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \qquad (b)$$

Se vede că în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază slabă, constanta de hidroliză K_h este egală cu raportul dintre produsul ionic al apei și produsul celor două constante (a acidului și a bazei).

S-a arătat că în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază tare, constanta de hidroliză este dată de relația:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (1)$$

iar în cazul unei sări formate dintr-un acid tare și o bază slabă, relația care dă constanta de hidroliză este:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde se vede că mărimea hidrolizei depinde, în cazul (1) de constanta de disociere a acidului și de produsul ionic al apei, adică de raportul dintre aceste două valori, iar în cazul (2) mărimea hidrolizei este dependentă de constanta de ionizare a bazei și produsul ionic al apei. Deci, constanta de hidroliză dă o măsură despre mărimea hidrolizei.

Cu cît acidul sării are o constantă de ionizare mai mare, în raport cu produsul ionic al apei, cu atît sarea respectivă va hidroliza mai puțin (cazul 1). Tot așa, cu cît baza sării are o constantă de disociere mai mare, în raport cu produsul ionic al apei, cu atît sarea respectivă va hidroliza mai puțin (cazul 2).

Invers, cu cît constanta de disociere a acidului (în cazul 1) și constanta de disociere a bazei (în cazul 2) au o valoare mai mică (în raport cu K_{H_2O}), deci cu cît acidul, respectiv baza, sînt mai slabi, cu atît constanta de hidroliză are o valoare mai mare, deci cu atît sarea respectivă este mai puternic hidrolizată.

Sărurile acizilor slabi cu baze slabe $\left(\text{cu } K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}\right)$ hidrolizează mai puternic decît celelalte două categorii de săruri hidrolizabile, căci atît acidul cît și baza sînt slab disociați.

VARIAȚIA HIDROLIZEI CU TEMPERATURA

S-a arătat că valoarea constantei de hidroliză depinde de produsul ionic al apei și de constantele de disociere ale acidului slab și bazei slabe, care iau naștere prin hidroliză, după felul sării. Relațiile care dau constantele de hidroliză pentru cele trei categorii de săruri hidrolizabile sînt:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \quad ; \quad K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \quad ; \quad K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}$$

Cum produsul ionic al apei, precum și constantele de disociere ale acizilor și bazelor depind de temperatură, se înțelege că și constanta de hidroliză, adică mărimea hidrolizei, variază cu temperatura.

Din relațiile de mai sus, se vede că valoarea constantei de hidroliză este cu atît mai mare, cu cît produsul ionic al apei K_{H_2O} are o valoare mai mare (în raport cu constantele de disociere ale acidului și bazei).

Or, produsul ionic al apei crește mult cu temperatura și cum constantele de disociere ale acizilor și bazelor sînt comparativ mult mai puțin supuse variației de temperatură, este evident că valoarea constantei de hidroliză, și deci hidroliza, crește cu temperatura.

De altminteri, în reacția de hidroliză se absoarbe căldură (reacție endotermă), ceea ce constituie o dovadă în plus că hidroliza crește cu ridicarea temperaturii.

Din contră, hidroliza este retrogradată prin scăderea temperaturii. De exemplu:

La temperatura obișnuită o soluție de $FeCl_3$ este colorată în *galben-brun* Dacă răcim soluția către 0°, ea devine *galbenă*; dacă apoi o încălzim la 80°· culoarea galbenă virează în *brun*.

Culoarea galbenă se datorește ionului feric hidratat, iar culoarea brună se datorește hidroxidului feric.

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul hidrolitic este în acest caz următorul:

sau ionic:

$$FeCl_3 + 3HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3HCl$$
$$Fe^{3+} + 3HOH \rightleftarrows Fe(OH)_3 + 3H^+$$

galben către 0° — brun la 80°

Acest echilibru este deplasat de la stînga la dreapta prin încălzire; deci hidroliza crește cu temperatura.

Echilibrul este deplasat de la dreapta spre stînga prin răcire cînd prin urmare hidroliza regresează[1].

Alt exemplu:

Dacă se dizolvă 1 g CH_3COONa în 10 ml apă și adăugăm cîteva picături de fenolftaleină, soluția obținută este incoloră la temperatura obișnuită, ea se colorează în roșu la încălzire și se decolorează prin răcire.

Această experiență se poate repeta de nenumărate ori cu aceeași soluție. Explicația este simplă:

Disocierea hidrolitică a CH_3COONa se poate reprezenta prin echilibrul:

$$(CH_3COO^- + Na^+) + H_2O \rightleftarrows (Na^+ + HO^-) + CH_3COOH$$

La temperatura obișnuită, hidroliza acetatului de sodiu este destul de slabă, încît concentrația ionilor HO^- este insuficientă pentru a se colora fenolftaleina; prin ridicarea temperaturii, echilibrul este deplasat spre dreapta (deci hidroliza crește) și soluția se colorează în roșu.

Prin răcire, echilibrul este deplasat spre stînga și soluția se decolorează (hidroliza este retrogradată).

VARIAȚIA HIDROLIZEI CU DILUAREA

Variația hidrolizei cu diluarea, ca de altfel și variația hidrolizei cu temperatura, prezintă o importanță deosebită, deoarece sînt operații analitice în care trebuie să se țină seama de acești factori.

Considerăm o sare BA (formată dintr-un acid slab și o bază tare), a cărei disociere hidrolitică se poate reprezenta prin ecuația:

$$\underset{\text{sarea puternic disociată}}{A^- + B^+} + HOH \rightleftarrows \underset{\text{acidul slab}}{HA} + \underset{\text{baza puternic disociată}}{B^+ + HO^-}$$

Aplicînd legea maselor, rezultă:

$$\frac{[HA]\ [B^+]\ [HO^-]}{[A^-]\ [B^+]\ [H_2O]} = K$$

Simplificînd ionii asemenea și înglobînd $[H_2O]$, ca reprezentînd o valoare constantă, în constanta de echilibru K, se obține relația care dă constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[HA]\ [HO^-]}{[A^-]} \qquad (1)$$

[1] După unii autori, culoarea galbenă-brună a soluțiilor apoase de clorură ferică se datorește formării ionului complex $[Fe(H_2O)_5HO]^{2+}$.

Scanned with OKEN Scanner

sau, ținînd seama că sarea BA este aproape complet disociată electrolitic, concentrația $[A^-]$ este egală cu concentrația sării nehidrolizate:

$$[A^-] = [\text{sare nehidrolizată}] \text{ și putem scrie:}$$

$$K_h = \frac{[\text{acid}]\,[\text{bază}]}{[\text{sare nehidrolizată}]}$$

Considerăm că din sarea BA s-a dizolvat o moleculă-gram în volumul v și că din ea s-a hidrolizat fracțiunea x.

Starea finală a echilibrului hidrolitic se reprezintă prin ecuația:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^- \qquad (2)$$

și acidul slab HA, format prin hidroliză, este evident în cantitate egală cu fracțiunea de sare hidrolizată.

Deci:

$$[HA] = \frac{x}{v}$$

Cum cantitățile $[HA]$ și $[HO^-]$ sînt echivalente (ecuația (2)), atît $[HA]$ cît și $[HO^-]$ este egală cu $\frac{x}{v}$:

$$[HA] = [HO^-] = \frac{x}{v}$$

Pe de altă parte, concentrația $[A^-]$ din relația (1) este egală cu concentrația sării nehidrolizate (vezi mai sus), adică este egală cu 1 moleculă-gram de sare dizolvată minus fracțiunea hidrolizată x, împărțită prin volumul v în care s-a dizolvat molecula-gram de sare BA.

Deci:

$$[A^-] = \frac{1 - x}{v}$$

Introducînd acum aceste valori în relația (1), care dă constanta de hidroliză, se obține:

$$K_h = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1 - x}{v}}$$

și după reducerea termenilor de același fel rezultă:

$$K_h = \frac{x^2}{(1 - x)\,v} \qquad (3)$$

Se vede că în relația care dă constanta de hidroliză apare v (volumul); deci hidroliza depinde de volum în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază tare.

Cum K_h este constantă pentru temperatura dată, urmează că dacă volumul v crește — adică soluția se diluează — trebuie să crească și fracțiunea x de sare hidrolizată pentru ca valoarea constantei K_h să rămînă neschimbată.

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare, pe măsură ce crește diluarea va crește și cantitatea de sare hidrolizată sau hidroliza sării.

De aici regula că *hidroliza crește cu diluarea.*

În mod analog se demonstrează că hidroliza crește cu diluarea și în cazul unei sări formate dintr-o bază slabă și un acid tare.

Lucrurile se schimbă, însă, în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază slabă.

În acest caz avem:

$$\underbrace{A^- + B^+}_{\text{sarea puternic disociată}} + HOH \rightleftarrows \underbrace{HA}_{\text{acid slab disociat}} + \underbrace{BOH}_{\text{baza slab disociată}},$$

iar expresia constantei de hidroliză este:

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^-]\,[B^+]}$$

(în care nu figurează $[H_2O]$ aceasta fiind înglobată în constantă).

Este ușor de văzut că în acest caz:

$$[HA] = [BOH] = \frac{x}{v}$$

și

$$[A^-] = [B^+] = \frac{1 - x}{v}$$

Introducînd aceste valori în relația de mai sus, care dă constanta de hidroliză, se obține:

$$K_h = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{1 - x}{v} \cdot \frac{1 - x}{v}}$$

și reducînd termenii de același fel rezultă:

$$K_h = \frac{x^2}{(1 - x)^2}$$

Se vede că în această relație nu mai apare volumul v, ceea ce arată că în cazul unei sări formate dintr-un acid slab și o bază slabă mărimea hidrolizei nu depinde de volum, adică de diluare; ea este independentă de concentrație.

MĂRIREA ȘI MICȘORAREA HIDROLIZEI

Hidroliza crește cu diluarea și cu temperatura, dar ea poate să crească și atunci cînd este însoțită de anumite fenomene secundare cum sînt:

— volatilizarea unuia din produșii de reacție;
— precipitarea acidului;
— precipitarea bazei.

Scanned with OKEN Scanner

Dăm cîteva exemple:

— Dintr-o soluție apoasă de carbonat acid de potasiu se degajează bioxid de carbon chiar la temperatura camerei. Aceasta se poate reprezenta astfel:

$$KHCO_3 + HOH \rightleftarrows KOH + H_2CO_3$$

Din reacția sării cu apa rezultă H_2CO_3, iar cînd concentrația acestui acid în soluție depășește o anumită limită, el fiind nestabil, se descompune:

$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Este evident că prin ieșirea din sistem a bioxidului de carbon, echilibrul hidrolitic este deplasat spre dreapta și deci hidroliza crește.

Acesta este un exemplu de volatilizare a unuia din produșii de reacție.

— Silicatul de amoniu se descompune prin hidroliză în acid silicic și hidroxid de amoniu:

$$(NH_4)_2SiO_3 + 2HOH \rightleftarrows H_2SiO_3 + 2NH_4OH$$

Acidul silicic astfel format suferă în soluție apoasă o modificare, adică se elimină apă între mai multe molecule de acid și rezultă o soluție coloidală (un sol). Solul nu există însă decît puțin timp, căci procesul de condensare continuă fără întrerupere. Cînd dimensiunile particulelor coloidale depășesc o anumită limită, solul coagulează, adică se precipită SiO_2 hidratat, formîndu-se astfel un gel de consistența piftiei. Cu alte cuvinte, prin hidroliza $(NH_4)_2SiO_3$ se obține final SiO_2 gelatinos și NH_4OH.

Acesta este un exemplu de precipitare a acidului.

— Cînd se tratează soluția unei sări de aluminiu cu $(NH_4)_2S$ se formează Al_2S_3, dar sulfura de aluminiu se descompune prin hidroliză, chiar în momentul cînd se formează, cu precipitarea $Al(OH_3)$:

$$Al_2S_3 + 6HOH \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 3H_2S$$

și cum sulfura de aluminiu este sarea unui acid slab (volatil) cu o bază slabă greu solubilă, hidroliza este totală.

Acesta este un exemplu de precipitare a bazei.

— Cînd cele două componente ale unei sări hidrolizabile sînt volatile, sarea pare că se volatilizează din soluția ei.

De exemplu, carbonatul de amoniu dizolvat pierde cu încetul CO_2 și NH_3:

$$(NH_4)_2CO_3 + 2HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + 2NH_4OH$$
$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$
$$NH_4OH \longrightarrow NH_3 + H_2O$$

Sînt și cazuri cînd precipită o sare bazică. Așa se întîmplă cu sărurile de bismut.

De exemplu, $BiCl_3$ formează BiOCl:

$$BiCl_3 + HOH \rightleftarrows BiOCl + 2HCl$$

Prin diluare suficientă, precipitarea sării de bismut devine totală.

O regulă importantă pentru practica analitică este următoarea:

Hidroliza poate fi mărită pînă la punctul de a deveni totală prin toate mijlocele care permit înlăturarea ionilor H^+ sau HO^- pe care ea îi eliberează.

Scanned with OKEN Scanner

Numai că analistul trebuie să folosească aceste mijloace cu mult discernămînt și să nu depășească limitele de concentrații necesare, căci, în caz contrar, s-ar provoca reacții care ar ieși din domeniul hidrolizei.

Această regulă arată că hidroliza progresează prin neutralizarea aciditații sau bazicității mediului pe care ea îl crează, dar neutralizarea nu se face, în general, prin adăugare de baze sau acizi, ci cu ajutorul sărurilor care pun în libertate baze tari sau acizi tari prin hidroliză.

De exemplu, neutralizarea HCl sau a H_2SO_4 rezultați dintr-o hidroliză se face cu ajutorul acetaților alcalini, formiaților alcalini etc. Aceștia dau prin hidroliză hidroxizi alcalini care neutralizează HCl sau H_2SO_4. În aceste condiții, concentrația ionilor H^+ este foarte mult micșorată în soluție, aceasta ne mai conținînd decît ionii H^+ rezultați din disocierea acizilor slabi (acetic, formic etc.).

De exemplu, triclorura de bismut se disociază hidrolitic după ecuația:

$$(Bi^{3+} + 3Cl^-) + HOH \rightleftarrows BiOCl + 2(H^+ + Cl^-)$$

Dacă se adaugă CH_3COONa, aceasta este o sare care hidrolizează și ea:

$$(CH_3COO^- + Na^+) + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + (Na^+ + HO^-)$$

Hidroxidul de sodiu (bază tare) neutralizează acidul clorhidric (acid tare) rezultat din disocierea hidrolitică a sării de bismut și echilibrul de mai sus este deplasat spre dreapta.

Dacă pentru îndepărtarea ionilor H^+ se întrebuințează un sulfit alcalin

$$Na_2SO_3 + 2HOH \rightleftarrows H_2SO_3 + 2NaOH$$

se ține seama că H_2SO_3 dă SO_2 volatil, așa că se poate aduce soluția la neutralitate, dacă este supusă fierberii cîtva timp.

Se obțin rezultate bune și prin întrebuințarea carbonaților greu solubili ($CaCO_3$ și, mai bine, $BaCO_3$), care nu hidrolizează decît extrem de puțin, din cauză că au un produs de solubilitate mic; în acest caz se lucrează la rece ($P_{s(BaCO_3)} = 5.10^{-9}$; $P_{s(CaCO_3)} = 5.10^{-9}$).

Se mai pot întrebuința săruri sau sisteme incompatibile cu ionii H^+. Dăm ca exemple:

a) tiosulfatul de sodiu;

b) amestecul de iodură alcalină și iodat alcalin.

$$a)\ S_2O_3^{2-} + 2\ H^+ = H_2O + S + SO_2$$

Și în acest caz se poate aduce soluția la neutralitate, dacă se fierbe cîtva timp, pentru a alunga SO_2.

$$b)\ JO_3^- + 5\ J^- + 6H^+ = 3\ J_2 + 3H_2O$$

Amestecul iodură-iodat se poate întrebuința, de exemplu, pentru îndepărtarea ionilor H^+ rezultați din hidroliza unei sări de aluminiu:

$$2(Al^{3+} + 3Cl^-) + 6HOH \rightleftarrows 2Al(OH)_3 + 6(H^+ + Cl^-)$$

$$JO_3^- + 5J^- + 6H^+ = 3J_2 + 3H_2O$$

Dacă soluția colorată în brun de către iodul elementar astfel format se decolorează cu soluție de tiosulfat de sodiu:

$$2S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{2-} + 2J^-$$

se poate observa formarea precipitatului alb de $Al(OH)_3$.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda Ivanov pentru dozarea aluminiului se bazează pe principiul indicat mai sus.

Cînd este vorba de neutralizarea bazelor tari rezultate din hidroliză, se întrebuinţează de obicei săruri de amoniu ale acizilor tari, cum sînt NH_4Cl, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$.

Toate aceste săruri hidrolizează, punînd în libertate acizii tari respectivi.

De exemplu:

$$NH_4NO_3 + HOH \rightleftarrows HNO_3 + NH_4OH$$

Acidul tare, rezultat din hidroliza sării de amoniu, neutralizează baza tare, rezultată din disocierea hidrolitică a sării considerate.

În felul acesta, în soluţie rămîn numai puţinii ioni HO^- rezultaţi din disocierea electrolitică a NH_4OH, care este o bază slabă.

De exemplu:

$$(CN^- + K^+) + HOH \rightleftarrows HCN + (K^+ + HO^-)$$

$$(NO_3^- + NH_4^+) + HOH \rightleftarrows NH_4OH + (NO_3^- + H^+)$$

Acidul azotic neutralizează hidroxidul de potasiu.

În acest caz, se poate ajunge la reacţia neutră dacă după adăugarea sării de amoniu se încălzeşte soluţia la fierbere pentru a alunga NH_3:

$$NH_4OH \longrightarrow H_2O + NH_3$$

În cazul considerat, prin încălzire se elimină şi HCN.

S-a mai recomandat pentru înlăturarea ionilor HO^- rezultaţi dintr-o hidroliză bioxidul de carbon, dar acţiunea acestuia este puţin energică. În adevăr, dacă se introduce CO_2 într-o soluţie conţinînd NaOH sau KOH se formează carbonat acid alcalin:

$$CO_2 + KOH = KHCO_3$$

care lasă un exces de ioni HO^- în soluţie, deoarece el disociază hidrolitic:

$$(HCO_3^- + K^+) + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + (K^+ + HO^-)$$

În ceea ce priveşte micşorarea hidrolizei, *aceasta se poate realiza adăugînd un exces din componenta cea mai puternic ionizată.*

Considerăm o soluţie apoasă de KCN; sarea hidrolizează după ecuaţia:

$$(K^+ + CN^-) + HOH \rightleftarrows HCN + (K^+ + HO^-)$$

Dacă se adaugă un exces de KOH, numărul mare de ioni HO^- aduşi astfel în soluţie va provoca transformarea mai accentuată a HCN, cu formarea unei noi cantităţi de ioni CN^-, adică reacţia pare să se deplaseze spre stînga. Însă fenomenul este *inevitabil* însoţit de un altul, care ajunge să predomine, fapt care se explică astfel:

În soluţia de cianură de potasiu există echilibrul:

$$KCN \rightleftarrows CN^- + K^+$$

şi aplicînd legea maselor, se obţine:

$$\frac{[CN^-]\,[K^+]}{[KCN]} = K_{(KCN)}$$

Prin introducerea unei mari cantități de ioni K^+, proveniți de la KOH adăugat în exces, numărătorul devine mai mare decît permite constanta de echilibru. De aceea, el trebuie să scadă prin unirea ionilor CN^- cu ionii K^+, cu formare de molecule nedisociate de KCN.

De aci rezultă următoarea regulă importantă:

Cînd se adaugă un exces de bază tare la sarea unui acid slab, sau un exces de acid tare la sarea unei baze slabe, fenomenul care predomină este acela de reconstituire a sării în forma ei nedisociată.

Cunoscînd această regulă, se pot efectua diferite operații de laborator în condițiile cele mai bune.

De exemplu, se poate evapora o soluție apoasă de NH_4Cl fără a se pierde ceva din această substanță, dacă evaporarea se face în prezența unui exces de HCl.

Faptul acesta se explică astfel:

Clorura de amoniu este sarea unei baze slabe, ea hidrolizează după schema:

$$NH_4Cl + HOH \rightleftarrows HCl + NH_4OH$$

Adăugînd un exces de HCl (acid tare, cu ion comun), regula de mai sus arată că fenomenul de disociere hidrolitică este inevitabil însoțit de un altul, care ajunge să predomine.

În adevăr, NH_4Cl reprezintă în soluție un sistem în echilibru:

$$NH_4Cl \rightleftarrows Cl^- + NH_4^+$$

la care aplicînd legea maselor:

$$\frac{[Cl^-]\,[NH_4^+]}{[NH_4Cl]} = K_{(NH_4Cl)}$$

Prin introducerea unei mari cantități de ioni Cl^-, proveniți din disocierea electrolitică a HCl adăugat în exces, numărătorul devine mai mare decît permite constanta de echilibru. De aceea el trebuie să scadă prin unirea ionilor NH_4^+ cu ionii Cl^- cu formarea de molecule nedisociate de NH_4Cl. Disocierea sării este retrogradată în așa măsură, încît se poate evapora o soluție apoasă de NH_4Cl fără grija că s-ar putea pierde din această substanță.

— Considerăm și sarea unui acid slab, de exemplu NaCN în soluție apoasă.

Această sare se descompune hidrolitic după ecuația:

$$NaCN + HOH \rightleftarrows HCN + NaOH$$

Cu toate acestea, se poate concentra prin încălzire, o asemenea soluție, fără grija că s-ar putea volatiliza din HCN, rezultat din hidroliză, cu condiția însă de a opera în prezența unui exces de NaOH.

Deoarece aci este vorba despre sarea unui acid slab, la care se adaugă un exces de bază tare, cu ion comun, regula cunoscută spune că fenomenul care predomină în acest caz este cel de refacere a sării în forma ei nedisociată (ceea ce se traduce prin retrogradarea hidrolizei).

Procedînd ca mai sus, se evită deci riscul de a pierde din substanța a cărei soluție se evaporează prin încălzire și evaporarea poate continua pînă la cristalizarea sării.

Scanned with OKEN Scanner

GRADUL DE HIDROLIZĂ ȘI CALCULAREA LUI

Se numește grad de hidroliză α_H fracțiunea hidrolizată dintr-un mol de sare dizolvată într-un litru de apă. Gradul de hidroliză se definește și ca raportul dintre numărul de molecule hidrolizate și numărul total de molecule dizolvate.

De exemplu, considerăm reacția de hidroliză a clorurii de amoniu:

$$\underset{1-\alpha_H}{NH_4Cl} + HOH \rightleftharpoons \underset{\alpha_H}{HCl} + \underset{\alpha_H}{NH_4OH}$$

Deoarece numărul de molecule hidrolizate este α_H, dacă se dizolvă 1 mol de NH_4Cl într-un litru de apă se vor forma deci α_H moli de HCl și α_H moli de NH_4OH, iar numărul de moli de NH_4Cl rămași nehidrolizați va fi $1 - \alpha_H$.

Dacă însă se dizolvă 1 mol de NH_4Cl în v litri, este evident că se vor forma $\frac{\alpha_H}{v}$ moli de HCl și $\frac{\alpha_H}{v}$ moli de NH_4OH și vor fi $\frac{1-\alpha_H}{v}$ moli de NH_4Cl nehidrolizați la 1 litru de soluție.

Dacă la punctul de echilibru al reacției de hidroliză a NH_4Cl se aplică legea maselor, se obține constanta de echilibru în acest caz:

$$\frac{[HCl]\,[NH_4OH]}{[NH_4Cl]\,[H_2O]} = K$$

Deoarece concentrația moleculelor de apă nedisociate $[H_2O]$ este foarte mare, mai ales în soluțiile diluate, se consideră că această concentrație este constantă și se poate trece în constanta de echilibru:

$$\frac{[HCl]\,[NH_4OH]}{[NH_4OH]} = K \cdot [H_2O] = K_h$$

Se obține astfel expresia constantei de hidroliză K_h a sării. Înlocuind acum concentrațiile cu valorile lor, în funcție de gradul de hidroliză, rezultă:

$$\frac{\frac{\alpha_H}{v} \cdot \frac{\alpha_H}{v}}{\frac{1-\alpha_H}{v}} = \frac{\alpha_H^2}{(1-\alpha_H)v} = K_h$$

Se obține astfel o relație asemănătoare cu aceea care exprimă legătura dintre gradul de disociere și constanta de disociere la electroliți (legea diluției a lui Ostwald).

Pornind de la relația de mai sus, se poate calcula gradul de hidroliză în primă aproximație, așa cum se procedează și la calcularea gradului de disociere, considerînd că $1 - \alpha_H$ este egal cu unitatea, căci α_H este în general mic față de unitate.

Deci, se poate scrie:

$$\frac{\alpha_H^2}{v \cdot 1} = K_h$$

de unde

$$\alpha_H^2 = K_h \cdot v \text{ și } \alpha_H = \sqrt{K_h \cdot v}$$

Această relație arată că gradul de hidroliză variază direct cu rădăcina pătrată din volum (adică din diluare).

Dar concentrația unei soluții este inversul diluării, adică:

$$c = \frac{1}{v}$$

Și dacă se înlocuiește volumul (diluarea) cu concentrația, se obține formula care arată variația gradului de hidroliză în funcție de concentrație, adică:

$$\boxed{\alpha_H = \sqrt{\frac{K_h}{c}}}$$

Această formulă permite calcularea gradului de hidroliză a unei sări.

Săruri ale acizilor tari cu baze slabe. Se cere, de exemplu, să se afle gradul de hidroliză al NH_4Cl în soluție 0,1 n.

S-a arătat că în cazul unei sări provenite dintr-un acid tare și o bază slabă (cum este NH_4Cl), expresia constantei de hidroliză este:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

Introducînd valoarea constantei de hidroliză în relația de mai sus, după care se poate calcula gradul de hidroliză, se obține:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b \cdot c}}$$

$K_{H_2O} = 10^{-14}$, $K_{(NH_4OH)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ și c (concentrația sării) $= 0{,}1 = 10^{-1}$

Introducînd aceste valori în formulă rezultă:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1{,}8 \cdot 10^{-6}}} = \sqrt{\frac{10^{-8}}{1{,}8}} \; ; \; \left(\frac{10^{-8}}{1{,}8} = 55 \cdot 10^{-10}\right)$$

Deci:

$$\alpha_H = \sqrt{55 \cdot 10^{-10}} = 7{,}4 \cdot 10^{-5} = 0{,}000074$$

Gradul de hidroliză se exprimă adeseori în procente și pentru aceasta α_H se înmulțește cu 100.

În cazul considerat, gradul de hidroliză în procente va fi: 0,0074% sau $7{,}4 \cdot 10^{-3}$.

Dacă soluția se încălzește la 100° ($K_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$ pentru această temperatură), gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}} = 0{,}00064 \text{ sau } 6{,}4 \cdot 10^{-4}$$

sau în procente (100 α_H): 0,064% sau $6{,}4 \cdot 10^{-2}$

Deci, prin ridicarea temperaturii, hidroliza a crescut aproape de 9 ori:

$$\frac{0{,}064}{0{,}0074} = 8{,}6$$

Scanned with OKEN Scanner

Săruri ale acizilor slabi cu baze tari. Pentru calcularea gradului de hidroliză a unei sări din această categorie (de exemplu al KCN în soluție 0,1 n), se introduce în formula

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{K_h}{c}}$$

valoarea constantei de hidroliză a categoriei respective:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

și avem:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot c}}$$

în care

$$K_{H_2O} = 10^{-14},\ K_{(KCN)} = 7 \cdot 10^{-10} \text{ și } c = 0{,}1 = 10^{-1}$$

Deci

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-1}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7 \cdot 10^{-11}}} = \sqrt{\frac{10^{-3}}{7}}; \quad \left(\frac{10^{-3}}{7} = 1{,}44 \cdot 10^{-4}\right)$$

adică

$$\alpha_H = \sqrt{1{,}44 \cdot 10^{-4}} = 1{,}2 \cdot 10^{-2} = 0{,}012$$

sau în procente (100 α_H) 1,2%.

Pentru temperatura de 100° ($K_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$), gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{7.10^{-10} \cdot 10^{-1}}} = 0{,}1028$$

sau în procente (100 α_H) 10,28%.

Prin urmare, prin ridicarea temperaturii, hidroliza a crescut aproape de 9 ori:

$$\frac{10{,}28}{1{,}2} = 8{,}56$$

Săruri ale acizilor slabi cu baze slabe. S-a arătat că în cazul sărurilor acizilor tari cu baze slabe, formate din ioni monovalenți B^+ și A^-, echilibrul hidrolitic este:

$$B^+ + HOH \rightleftarrows BOH + H^+ \qquad (1)$$

iar în cazul sărurilor acizilor slabi cu baze tari, formate din ioni monovalenți B^+ și A^-, echilibrul hidrolitic este:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^- \qquad (2)$$

Dacă se consideră, pentru ambele cazuri, concentrația inițială a sării egală cu 1 mol la litru și gradul de hidroliză egal cu α_H, rezultă din ecuațiile de mai sus că, la echilibru, concentrațiile sînt:

$$[BOH] = [H^+] = \alpha_H \text{ (cazul 1)}$$
$$[HA] = [HO^-] = \alpha_H \text{ (cazul 2)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră cazul general, cînd concentrația inițială a sării este c, avem:

$$[BOH] = [H^+] = \alpha_H \cdot c \text{ (cazul 1)}$$
$$[HA] = [HO^-] = \alpha_H \cdot c \text{ (cazul 2)}$$

și în consecință:

$$[B^+] = c - c \cdot \alpha_H = c \cdot (1 - \alpha_H)$$
$$[A^-] = c - c \cdot \alpha_H = c \cdot (1 - \alpha_H)$$

În cazul sărurilor acizilor slabi cu baze slabe, de tipul BA, echilibrul hidrolitic este:

$$A^- + B^+ + HOH \rightleftarrows HA + BOH \qquad (3)$$

și ținînd seama că la reacția cu apa iau parte ambii ioni ai sării, concentrațiile corespunzătoare la echilibru sînt:

$$[HA] = [BOH] = \alpha_H \cdot c$$

și ca urmare:

$$[A^-] = [B^+] = c \cdot (1 - \alpha_H)$$

Relația care dă constanta de hidroliză pentru sărurile acizilor slabi cu baze slabe este:

$$K_h = \frac{[HA]}{[A^-]} \frac{(BOH)}{[B^+]}$$

și dacă se introduc în această relație noile valori ale concentrațiilor la echilibru și apoi se reduc termenii de același fel, se obține:

$$K_h = \frac{\alpha_H^2 \cdot c^2}{c^2 \cdot (1 - \alpha_H)^2} = \frac{\alpha_H^2}{(1 - \alpha_H)^2}$$

de unde:

$$\frac{\alpha_H}{(1 - \alpha_H)} = \sqrt{K_h}$$

și deci:

$$\alpha_H = \sqrt{K_h} \cdot (1 - \alpha_H)$$

Relația finală arată că gradul de hidroliză a sărurilor acizilor slabi cu baze slabe nu depinde de concentrația sării, ci numai de constanta ei de hidroliză.

Se cere, de exemplu, să se calculeze gradul de hidroliză pentru o soluție de cianură de amoniu.

Se introduce în formula de mai sus, care dă gradul de hidroliză, valoarea constantei de hidroliză pentru sărurile acizilor slabi cu baze slabe:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}$$

și se obține

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}} \cdot (1 - \alpha_H)$$

Scanned with OKEN Scanner

Valorile corespunzătoare sînt:

$$K_{H_2O} = 10^{-14}, \quad K_{(HCN)} = 7 \cdot 10^{-10}, \quad K_{(NH_4OH)} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

(în cifră rotunjită: $2 \cdot 10^{-5}$).

Introducînd aceste valori în formulă:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{10^{-14}}{7 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}} \cdot (1 - \alpha_H) = 0{,}71\,(1 - \alpha_H)$$

Deci: $1{,}71\ \alpha_H = 0{,}71$ şi $\alpha_H = \frac{0{,}71}{1{,}71} = 0{,}41$,

sau în procente ($100\ \alpha_H$) : 41%.

Pentru temperatura de 100° ($K_{H_2O} = 7{,}4.10^{-13}$), gradul de hidroliză va fi:

$$\alpha_H = \sqrt{\frac{7{,}4 \cdot 10^{-13}}{7 \cdot 10^{-10} \cdot 2 \cdot 10^{-5}}} \cdot (1 - \alpha_H) = 0{,}87$$

sau în procente ($100\ \alpha_H$) : 87%.

Deci, prin încălzirea soluţiei la 100°, hidroliza sării va fi aproape completă.

CALCULAREA pH ÎN SOLUŢIILE DE SĂRURI HIDROLIZATE

Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab şi o bază tare. Dacă se cunoaşte constanta de hidroliză, se poate calcula concentraţia ionilor H^+, respectiv pH, în soluţia de sare hidrolizată.

În cazul sărurilor acizilor slabi cu baze tari:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \tag{1}$$

Echilibrul hidrolitic este reprezentat de reacţia:

$$A^- + HOH \rightleftarrows HA + HO^- \tag{2}$$

şi expresia constantei de echilibru hidrolitic (K_h) este:

$$K_h = \frac{[HA]\,[HO^-]}{[A^-]} \tag{3}$$

Din reacţia (2) rezultă un număr egal de molecule de acid HA şi de ioni HO^-, deci:

$$[HA] = [HO^-]$$

şi relaţia (3) se poate scrie:

$$\frac{[HO^-]^2}{[A^-]} = K_h$$

Deoarece echilibrul hidrolitic este mult deplasat spre stînga (din cauza bazei tari rezultate prin disocierea hidrolitică a sării), hidroliza este puţin înaintată şi concentraţia $[A^-]$ poate fi considerată egală cu concentraţia iniţială a sării (C_s). Deci: $[A^-] = C_s$ şi relaţia de mai sus devine:

$$\frac{[HO^-]^2}{C_s} = K_h$$

Scanned with OKEN Scanner

Înlocuind K_h cu valoarea ei din (1):

$$\frac{[HO^-]^2}{C_s} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}$$

de unde:

$$[HO^-]^2 = \frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_a} \quad \text{și} \quad [HO^-] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_a}} \tag{4}$$

Se scoate valoarea concentrației ionilor de hidrogen $[H^+]$ din produsul ionic al apei:

$$[H^+][HO^-] = K_{H_2O}$$

și se obține

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[HO^-]}$$

Înlocuind $[HO^-]$ cu valoarea ei din (4), rezultă:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{\sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_a}}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}^2}{\frac{K_{H_2O} \cdot C_s}{K_a}}}$$

și reducînd

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{C_s}} \tag{5}$$

Aplicînd logaritmii:

$$\log [H^+] = \frac{1}{2} \log K_{H_2O} + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_s$$

și schimbînd semnele:

$$- \log [H^+] = - \frac{1}{2} \log K_{H_2O} - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log C_s$$

de unde:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} p\, K_{H_2O} + \frac{1}{2} p\, K_a + \frac{1}{2} \log C_s}$$

Folosind această relație se poate calcula pH al soluției de sare hidrolizată, dacă se cunoaște constanta de disociere a acidului slab și concentrația sării.

De exemplu, avem o soluție 0,1 n de CH_3COONa:

$$C_s = 10^{-1}, \quad K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \quad \text{și} \quad pK_a = 4{,}75$$

Se introduc aceste valori în relația de mai sus:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} 4{,}75 + \frac{1}{2} \log 0{,}1 \quad (\log 0{,}1 = \log 10^{-1} = -1)$$

$$pH = 7 + 2{,}37 - 0{,}5 = 8{,}87$$

Iar concentrația ionilor H^+

$$[H^+] = 10^{-8{,}87} = 10^{-9+0{,}13} = 10^{0{,}13} \cdot 10^{-9} = 1{,}34 \cdot 10^{-9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația ionilor H^+ și pH se mai poate calcula pornind de la formula (5):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}34 \cdot 10^{-9}$$

și

$$pH = -\log 1{,}34 \cdot 10^{-9} = 8{,}87$$

Variația hidrolizei prin adăugare de bază tare. Dacă se adaugă o bază tare la soluția unei sări cu hidroliză alcalină, atunci hidroliza sării este retrogradată.

Dacă se notează cu *a* concentrația acidului format prin hidroliză și cu *b* concentrația bazei adăugate (NaOH sau KOH), în care caz:

$$[HO^-] = a + b$$

se poate scrie:

$$K_h = \frac{a(a+b)}{c} = \frac{K_{H_2O}}{K_a}, \quad \text{de unde} \quad a = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + c\frac{K_{H_2O}}{K_a}}$$

$$pOH = -\log(a+b)$$

$$pH + pOH = 14, \quad \text{de unde} \quad pH = 14 + \log(a+b)$$

De exemplu, dacă în soluția de CH_3COONa ($c = 0{,}1$ n) se introduce NaOH ($b = 10^{-4}$ n), atunci:

$$a = 5 \cdot 10^{-7}$$

și deci:

$$[HO^-] = 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-7} = 1{,}005 \cdot 10^{-4}$$

și

$$pOH = -\log 1{,}005 \cdot 10^{-4} = 4$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{și} \quad pH = 14 - pOH = 14 - 4 = 10$$

Prin urmare, hidroliza este retrogradată chiar la concentrația mică în bază tare adăugată.

În adevăr, $a = 7{,}5 \cdot 10^{-6}$ (în absența NaOH) și $a = 5 \cdot 10^{-7}$ (în prezența NaOH în concentrația 10^{-4} n).

Cazul sărurilor formate dintr-un acid tare și o bază slabă. Pentru sărurile din această categorie:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \tag{1}$$

echilibrul hidrolitic este reprezentat de reacția:

$$B^+ + HOH \rightleftarrows BOH + H^+ \tag{2}$$

și expresia constantei de echilibru hidrolitic (K_h) este:

$$K_h = \frac{[BOH][H^+]}{[B^+]} \tag{3}$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a calcula concentrația ionilor H^+ și pH al soluției de sare hidrolizată, se ține seama că din reacția (2) iau naștere un număr egal de molecule BOH și de ioni H^+ și, în consecință, relația (3) se poate scrie:

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{[B^+]} = \frac{[H^+]^2}{C_s},$$

căci concentrația $[B^+]$ se poate considera egală cu concentrația inițială a sării, dacă hidroliza nu este prea înaintată.

Înlocuind K_h cu valoarea ei din (1), se obține:

$$\frac{[H^+]^2}{C_s} = \frac{K_{H_2O}}{K_b}$$

și mai departe:

$$[H^+]^2 = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot C_s$$

de unde:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_b} \cdot C_s}$$

Aplicînd logaritmii:

$$\log [H^+] = \frac{1}{2} \log K_{H_2O} - \frac{1}{2} \log K_b + \frac{1}{2} \log C_s$$

și schimbînd semnele:

$$- \log [H^+] = - \frac{1}{2} \log K_{H_2O} + \frac{1}{2} \log K_b - \frac{1}{2} \log C_s,$$

de unde:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} p K_{H_2O} - \frac{1}{2} p K_b - \frac{1}{2} \log C_s}$$

După această relație se poate calcula pH al soluției de sare hidrolizată, dacă se cunoaște constanta de disociere a bazei slabe și concentrația sării.

De exemplu, în cazul unei soluții 0,1 n de NH_4Cl:

$$C_s = 10^{-1}, \quad K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \quad \text{și} \quad pK_b = 4{,}75$$

Se introduc aceste valori în relația de mai sus:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} 4{,}75 - \frac{1}{2} \log 10^{-1} = 7 - 2{,}37 + 0{,}5 = 5{,}13$$

iar concentrația ionilor H^+:

$$[H^+] = 10^{-5{,}13} = 10^{-6+0{,}87} = 10^{0{,}87} \cdot 10^{-6} = 7{,}41 \cdot 10^{-6}$$

Variația hidrolizei prin adăugare de acid tare. Dacă se adaugă un acid tare la soluția unei sări cu hidroliză acidă, atunci hidroliza sării este retrogradată.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se notează cu b concentrația bazei formate prin hidroliză și cu a concentrația acidului adăugat (de exemplu HCl) în care caz:

$$[H^+] = b + a$$

se poate scrie:

$$K_h = \frac{b\,(b + a)}{c} = \frac{K_{H_2O}}{K_b},$$

de unde

$$b = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + c\,\frac{K_{H_2O}}{K_b}}$$

$$pH = -\log (b + a)$$

De exemplu, dacă în soluția de NH_4Cl ($c = 10^{-1}$ n) se introduce HCl ($a = 10^{-4}$ n), atunci

$$b = 5 \cdot 10^{-7}$$

și deci:

$$[H^+] = 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-7} = 1{,}005.10^{-4}$$

și

$$pH = -\log 1{,}005 \cdot 10^{-4} = 4$$

Prin urmare, hidroliza este retrogradată chiar la concentrația mică de acid tare adăugat, deoarece:

$b = 7{,}5 \cdot 10^{-6}$ (în prezența HCl)

și

$b = 5 \cdot 10^{-7}$ (în prezența HCl în concentrație 10^{-4} n).

Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază slabă. Pentru sărurile din această categorie:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \qquad (1)$$

echilibrul hidrolitic este reprezentat de reacția:

$$\underset{\substack{\text{sarea acidului}\\ \text{slab cu baza slabă}}}{A^- + B^+} + H_2O \rightleftarrows HA + BOH \qquad (2)$$

și expresia constantei de echilibru hidrolitic (K_h) este:

$$K_h = \frac{[HA]\,[BOH]}{[A^+]\,[B^-]} \qquad (3)$$

Pentru a calcula concentrația ionilor H^+ și pH al soluției de sare hidrolizată, se ține seama că sarea acidului slab cu bază slabă (AB) este complet disociată în ionii A^- și B^+:

$$BA \longrightarrow A^- + B^+$$

și cum fiecare moleculă de sare BA pune în libertate un ion A^- și un ion B^+, însemnează că, atît concentrația $[A^-]$, cît și concentrația $[B^+]$ este egală cu concentrația sării, care se notează cu C_s, așa că se poate scrie:

$$[A^-] = [B^+] = C_s$$

Scanned with OKEN Scanner

Şi dacă constantele de disociere (a acidului slab şi a bazei slabe) sînt egale sau foarte apropiate, atunci:

$$[HA] = [BOH]$$

Făcînd înlocuirile în relaţia (3) rezultă:

$$\frac{[HA]^2}{C_s^2} = K_h$$

şi dacă se înlocuieşte K_h cu valoarea ei din (1) se obţine:

$$\frac{[HA]^2}{C_s^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b},$$

de unde:

$$[HA]^2 = C_s^2 \cdot \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}$$

şi

$$[HA] = C_s \cdot \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}} \qquad (4)$$

Din relaţia care dă constanta de disociere a acidului se scoate concentraţia de ioni H^+:

$$\frac{[A^-][H^+]}{[HA]} = K_a,$$

de unde:

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot [HA]}{[A^-]} = \frac{K_a \cdot [HA]}{C_s}$$

În sfîrşit, înlocuind concentraţia [HA] cu valoarea ei din (4) rezultă:

$$[H^+] = \frac{K_a}{C_s} \cdot C_s \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}}$$

şi mai departe:

$$[H^+] = K_a \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a^2}{K_a \cdot K_b}}$$

şi reducînd:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot K_a}{K_b}}$$

Aplicînd logaritmii:

$$\log [H^+] = \frac{1}{2} \log K_{H_2O} + \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log K_b$$

şi schimbînd semnele:

$$- \log [H^+] = - \frac{1}{2} \log K_{H_2O} - \frac{1}{2} \log K_a + \frac{1}{2} \log K,$$

de unde:

$$\boxed{pH = \frac{1}{2} p K_{H_2O} + \frac{1}{2} p K_a - \frac{1}{2} p K_b}$$

Scanned with OKEN Scanner

După această relație se poate calcula pH al soluției de sare hidrolizată, dacă se cunosc constantele de disociere ale acidului slab și bazei slabe.

Dăm două exemple:

1. Considerăm CH_3COONH_4, sare provenită dintr-un acid slab și o bază slabă, cu constantele de disociere egale.

$K_a = 1{,}8.10^{-5}$ și $K_b = 1{,}75.10^{-5}$ se consideră egale, fiind foarte apropiate.

$$pK_a = p\ K_b = 4{,}75$$

Se introduc aceste valori în relația de mai sus, după care se calculează pH al soluției de sare hidrolizată și se obține:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\ 4{,}75 - \frac{1}{2}\ 4{,}75 = 7,$$

iar concentrația ionilor H^+ este:

$$[H^+] = 10^{-7}$$

deoarece $pH = -\log\ [H^+]$

$$[H^+] = 10^{-pH} \text{ și pH fiind 7, } [H^+] = 10^{-7}$$

Soluția de CH_3COONH_4 având $pH = 7$ este deci neutră.

2. Se consideră $HCOONH_4$, sare provenită dintr-un acid slab și o bază slabă, cu constantele de disociere puțin diferite ca valoare.

$$K_a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ și } pK_a = 3{,}70$$

$$K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ și } pK_b = 4{,}75$$

Se introduc aceste valori în formulă și avem:

$$pH = 7 + \frac{1}{2}\ 3{,}70 - \frac{1}{2}\ 4{,}75 = 7 + 1{,}85 - 2{,}37 = 6{,}48,$$

iar concentrația ionilor H^+ este:

$$[H^+] = 10^{-6{,}48} = 10^{-7+0{,}52} = 10^{0{,}52} \cdot 10^{-7} = 3{,}31 \cdot 10^{-7}$$

Soluția de formiat de amoniu este slab acidă având $pH = 6{,}48$. Aceasta se datorește faptului că: $K_a > K_b$.

Variația hidrolizei prin adăugare de acid slab sau de bază slabă. Dacă se adaugă acid slab sau bază slabă la soluția unei sări provenite dintr-un acid slab și o bază slabă, hidroliza sării variază într-o măsură mică.

Dacă a = concentrația acidului slab adăugat

sau b = concentrația bazei slabe adăugate

și a' = concentrația acidului slab HA format prin hidroliză avem: $a' = [HA] = a' + a$ și se poate scrie:

$$K_h = \frac{a'(a' + a)}{c^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b}, \text{ de unde:}$$

$$a' = -\frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} + \frac{K_{H_2O} + c^2}{K_a \cdot K_b}}$$

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația ionilor de hidrogen H^+ se poate calcula folosind expresia constantei de disociere a acidului:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \text{ și } K_a = \frac{[A^-]\,[H^+]}{[HA]}$$

de unde:

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Întrucît acidul HA format prin hidroliză este foarte puțin disociat, se poate considera concentrația ionilor A^- egală cu concentrația inițială a acidului:

$$[A^-] = c$$

și cum $HA = a' + a$, relația de mai sus devine:

$$[H^+] = K_a \frac{(a' + a)}{c}$$

În mod analog:

$$K_h = \frac{a'\,(a' + b)}{c^2} = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b},$$

[BOH] fiind concentrația bazei slabe formate prin hidroliză și deci:

$[BOH] = a' + b$, rezultă:

$$a' = -\frac{b}{2} + \sqrt{\frac{b^2}{4} + \frac{K_{H_2O} \cdot c^2}{K_a \cdot K_b}}$$

$$\text{și } [HO^-] = K_b = \frac{[BOH]}{c} = K_b \frac{(a' + b)}{c}$$

De exemplu, dacă la o soluție de CH_3COONH_4 ($c = 10^{-1}$ n) se adaugă CH_3COOH ($a = 10^{-3}$ n), atunci:

$$a' = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ și } a' + a = 1{,}2 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{iar } [H^+] = K_a \frac{(a' + a)}{c} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \frac{1{,}2 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 2{,}1 \cdot 10^{-7}$$

și deci: $pH = 6{,}68$.

În soluția de CH_3COONH_4 0,1 n, $pH = 7$ (în absența acidului slab adăugat).

Dacă la soluția de CH_3COONH_4 se adaugă NH_4OH ($b = 10^{-3}$ n) atunci:

$$a' = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ și } a' + b = 1{,}2 \cdot 10^{-3},$$

$$\text{iar } [HO^-] = K_b \frac{(a' + b)}{c} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}\ \frac{1{,}2 \cdot 10^{-3}}{10^{-1}} = 2{,}1 \cdot 10^{-7},$$

și deci: $pOH = 6{,}68$ și $pH = 7{,}32$.

În soluția de CH_3COONH_4 0,1 n, $pH = 7$ (în absența bazei slabe adăugate).

Scanned with OKEN Scanner

HIDROLIZA SĂRURILOR ACIZILOR POLIBAZICI ŞI BAZELOR POLIACIDE

Hidroliza acestor categorii de săruri are loc ceva mai complicat decît la sărurile acizilor monobazici şi bazelor monoacide.

Săruri ale acizilor bibazici slabi cu baze tari, de tipul Na_2A. Acidul sării fiind bibazic, el disociază în două trepte:

$$H_2A \rightleftarrows HA^- + H^+ \text{ la care corespunde } K_1$$

$$HA^- \rightleftarrows A^{2-} + H^+ \text{ la care corespunde } K_2$$

În general, la acizii de acest fel K_1 este mult mai mare decît K_2 şi, de aceea, la dizolvarea sării Na_2A în apă ionii A^{2-}, sub influenţa ionilor H^+ ai apei, formează în primul rînd ionii HA^-:

$$A^{2-} + HOH \rightleftarrows HA^- + HO^-.$$

Hidroliza ulterioară a sării ar putea decurge după ecuaţia:

$$HA^- + HOH \rightleftarrows H_2A + HO^-,$$

dar ea este împiedicată de excesul de ioni HO^-, care s-a format în soluţie. Din această cauză, hidroliza sărurilor alcaline ale acizilor bibazici slabi are loc practic numai în prima treaptă, cu formare de săruri acide şi de hidroxid alcalin liber.

De exemplu:

$$Na_2CO_3 + HOH \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

$$Na_2SO_3 + HOH \rightleftarrows NaHSO_3 + NaOH$$

Gradul de hidroliză al unor asemenea săruri este cu atît mai mare, cu cît electrolitul format prin hidroliză este mai slab.

Pentru Na_2CO_3 în soluţie 0,1 m ($K_2 = 5{,}7 \cdot 10^{-11}$), gradul de hidroliză $= 4\%$.

$$[H^+] = 2{,}39 \cdot 10^{-12} \text{ şi } pH = 11{,}62$$

Pentru Na_2SO_3 în soluţie 0,1 m ($K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$), gradul de hidroliză $= 0{,}13\%$.

$$[H^+] = 7{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ şi } pH = 9{,}12.$$

Calcularea concentraţiei ionilor H^+ şi a pH se face folosind formula cunoscută de la hidroliza sărurilor acizilor monobazici slabi cu baze tari, în care se introduce constanta de disociere corespunzătoare treptei a doua (K_2).

Săruri acide ale acizilor bibazici slabi cu baze tari, de tipul NaHA. Dacă se consideră o sare acidă de acest tip (în absenţa hidroxidului alcalin liber), ea este aproape complet disociată după ecuaţia:

$$NaHA \rightleftarrows Na^+ + HA^-$$

Anionul HA^- astfel format se comportă ca un acid:

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

În acest caz nu se poate scrie $[H^+] = [A^{2-}]$, ca într-o soluţie obişnuită, deoarece o parte din ionii H^+ sînt consumaţi în reacţia:

$$HA^- + H^+ \rightleftarrows H_2A$$

Scanned with OKEN Scanner

Din ultimele două ecuații se poate obține:

$$[A^{2-}] = [H^+] + [H_2A].$$

Dacă se ține seama de disocierea acidului H_2A în prima treaptă, și anume:

$$H_2A \rightleftarrows H^+ + HA^-$$

pentru care corespunde

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HA^-]}{[H_2A]},$$

se obține:

$$\frac{K_1}{[HA^-]} = \frac{[H^+]}{[H_2A]}$$

Pe de altă parte, din relația:

$$[A^{2-}] = [H^+] + [H_2A]$$

se obține:

$$[H_2A] = [A^{2-}] - [H^+]$$

și dacă introducem valoarea $[H_2A]$, astfel dedusă în ecuația de mai sus, rezultă:

$$\frac{[H^+]}{[A^{2-}] - [H^+]} = \frac{K_1}{[HA^-]},$$

din care se obține:

$$\frac{[H^+]}{[A^{2-}]} = \frac{K_1}{[HA^-] + K_1}.$$

Dacă se consideră sarea NaHA total disociată după ecuația:

$$NaHA = Na^+ + HA^-$$

concentrația anionului HA^- este egală cu concentrația sării (c), adică:

$$[HA^-] = c$$

și atunci:

$$\frac{[H^+]}{[A^{2-}]} = \frac{K_1}{c + K_1}$$

Din ecuația de disociere a acidului HA^-:

$$HA^- \rightleftarrows H^+ + A^{2-}$$

pentru care:

$$K_2 = \frac{[H^+]\,[A^{2-}]}{[HA^-]},$$

rezultă:

$$[A^{2-}] = K_2 \frac{[HA^-]}{[H^+]},$$

așa că se poate scrie mai departe:

$$\frac{[H^+]}{K_2 \dfrac{[HA^-]}{[H^+]}} = \frac{K_1}{c + K_1}$$

și cum $[HA^-] = c$, rezultă:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}} \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Această ultimă formulă arată că concentrația unei sări acide nu are decît o slabă influență asupra concentrației ionilor H^+. Acesta este cazul mai ales cînd K_1 este destul de mică față de c. În acest caz, se poate înlocui $K_1 + c$ prin c și ultima formulă se scrie:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} \qquad (2)$$

Cu ajutorul acestei formule se poate calcula cu aproximație concentrația ionilor H^+ într-o soluție de sare acidă. Se obțin valori corecte cînd c este de cel puțin 100 de ori mai mare decît K_1. În unele cazuri este necesar să se folosească formula precedentă.

Dăm două exemple:

1. O soluție de $NaHCO_3$ în care $c = 10^{-1}$ m

$$K_1 = 3{,}7 \cdot 10^{-7} \text{ și } K_2 = 5{,}7 \cdot 10^{-11}$$

$$[H^+] = \sqrt{3{,}7 \cdot 10^{-7} \cdot 5{,}7 \cdot 10^{-11}} = 4{,}6 \cdot 10^{-9} \text{ și pH} = 8{,}34$$

Pentru $c = 10^{-3}$ m, se găsește aceeași valoare a concentrației ionilor H^+, respectiv a pH.

2. O soluție de tartrat acid de sodiu în care $c = 10^{-1}$ m

$$K_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ și } K_2 = 4{,}5 \cdot 10^{-5}$$

$$[H^+] = \sqrt{10^{-3} \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-5}} = 2{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ și pH} = 3{,}68$$

Dacă $c = 10^{-3}$ m, în acest caz K_1 nefiind de 100 de ori mai mică decît c (aici $K_1 = c = 10^{-3}$), se aplică formula (1):

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_1 \cdot K_2 \cdot c}{K_1 + c}}$$

și deci:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-3} \cdot 4{,}5 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-3}}{10^{-3} + 10^{-3}}} = 1{,}5 \cdot 10^{-4},$$

și pH = 3,83.

În acest din urmă caz, concentrația sării are influență asupra pH.

Săruri ale acizilor tribazici cu baze tari, de tipul NaH_2A, Na_2HA și Na_3A. Dăm ca exemple: NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 și Na_3PO_4.

Acidul fosforic H_3PO_4 are trei trepte de disociere:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^- \text{ cu } K_1 = 7{,}5 \cdot 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-} \text{ cu } K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-} \text{ cu } K_3 = 1{,}3 \cdot 10^{-12}$$

Dacă se ține seama de valoarea primei constante de disociere, acidul fosforic este un acid de tărie mijlocie, iar ionii $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} pot fi considerați ca acizi slabi.

— La hidroliza Na_2HPO_4, ionii HPO_4^{2-} formează cu ionii H^+ ai apei ioni $H_2PO_4^-$ și în soluție rămîn ionii HO^- în cantitate echivalentă:

$$HPO_4^{2-} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + HO^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile de acest tip, în concentrații nu prea mici, hidrolizează numai în prima treaptă și se poate ajunge, prin considerații asemănătoare cu cele de la sărurile acide ale acizilor bibazici slabi cu baze tari, la formula de mai jos, care dă concentrația ionilor H^+:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_2 \cdot K_3 \cdot c}{K_2 + c}}$$

și cînd K_2 este destul de mică față de c, se poate înlocui $K_2 + c$ prin c și deci:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3}$$

Așadar, într-o soluție de Na_2HPO_4 în concentrație $c = 10^{-1}$ m:

$$[H^+] = \sqrt{6{,}2 \cdot 10^{-8} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}} = 2{,}8 \cdot 10^{-10}$$

și pH = 9,56.

— La hidroliza Na_3PO_4, ionii PO_4^{3-} formează cu ionii H^+ ai apei anioni HPO_4^{2-} și în soluție rămîn ioni HO^- în cantitate echivalentă:

$$PO_4^{3-} + HOH \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + HO^-$$

Hidroliza ulterioară a ionilor HPO_4^{2-}, în prezența hidroxidului alcalin format, practic nu are loc.

Pentru a calcula concentrația ionilor H^+ în acest caz, se folosește formula cunoscută de la hidroliza sărurilor acizilor monobazici slabi cu baze tari, în care se introduce, bineînțeles, constanta de disociere corespunzătoare ultimei trepte, adică:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_3}{c}}$$

Așadar, într-o soluție de Na_3PO_4 în concentrație $c = 10^{-1}$ m:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}}} = 3{,}6 \cdot 10^{-13}$$

și pH = 12,45.

— La hidroliza NaH_2PO_4, ionii $H_2PO_4^-$ formează cu ionii H^+ ai apei H_3PO_4 și în soluție rămîn ioni HO^- în cantitate echivalentă:

$$H_2PO_4^- + HOH \rightleftharpoons H_3PO_4 + HO^-$$

În acest caz hidroliza este foarte slabă, din cauză că H_3PO_4 este un acid de tărie mijlocie (gradul de hidroliză al unei soluții de NaH_2PO_4 0,1 m este 0,0004%). Soluția acestei sări are o reacție acidă, datorită ionilor $H_2PO_4^-$ în concentrație predominantă; pH = 4,67.

Săruri neutre ale bazelor poliacide. O sare de acest tip se comportă la hidroliză ca și cum ar fi sarea unei baze monoacide, care are $K_b = K_n$ și concentrația ionilor H^+ și pH se calculează pornind de la formula:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{H_2O} \cdot c}{K_n}}$$

pH ÎN SOLUȚII DE SĂRURI HIDROLIZATE LA TEMPERATURĂ RIDICATĂ

Formulele de hidroliză sînt valabile și pentru temperaturi ridicate. S-a arătat că gradul de hidroliză și, ca urmare, pH depind de produsul ionic al apei și de constanta de disociere a acidului sau bazei. Influența temperaturii asupra constantei de disociere a unui număr de acizi și de baze este foarte mică. S-a determinat constanta de disociere a CH_3COOH și a NH_4OH la diferite temperaturi:

	CH_3COOH: K_a	NH_4OH: K_b
0°	—	$1{,}39 \cdot 10^{-5}$
18°	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$
25°	—	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
50°	—	$1{,}81 \cdot 10^{-5}$
100°	$1{,}11 \cdot 10^{-5}$	$1{,}35 \cdot 10^{-5}$

Variația gradului de hidroliză, în cazurile în care se pot neglija variațiile constantei de disociere a acizilor și bazelor cu temperatura, este datorită numai variației produsului ionic al apei K_{H_2O}, care crește cu temperatura (vezi „Disocierea electrolitică a apei"). La 100°, produsul ionic al apei este aproximativ de 100 de ori mai mare decît la temperatura obișnuită.

S-a arătat că se poate calcula pH soluției unei sări provenite dintr-un acid tare și o bază slabă folosind formula:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} - \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \log C_s$$

La temperatura obișnuită $\frac{1}{2} pK_{H_2O} = 7$, iar la 100° $\frac{1}{2} pK_{H_2O} \sim 6$, adică la 100° pH este aproximativ cu o unitate mai mic și reacția soluției este deci mai acidă.

În mod asemănător, pH scade în soluțiile de săruri provenite din acizi slabi și baze tari, precum și în soluțiile de săruri provenite din acizi slabi și baze slabe, la 100° și pentru aceeași concentrație de sare.

Pentru sărurile acizilor slabi cu baze tari:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_s.$$

De exemplu, într-o soluție de CH_3COONa ($C_s = 10^{-1}$ m), la temperatura obișnuită:

$$pK_{H_2O} = 14, \quad pK_a = 4{,}75$$

$$pH = 7 + 2{,}37 - 0{,}5 = 8{,}87$$

Pentru 100°:

$$K_{H_2O} = 7{,}4 \cdot 10^{-13}$$

și

$$pK_{H_2O} = -\log K_{H_2O} = -\log 7{,}4 \cdot 10^{-13} = 12{,}14$$

$$pH = 6{,}07 + 2{,}37 - 0{,}5 = 7{,}94$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sărurile acizilor slabi cu baze slabe:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} pK_b.$$

De exemplu, într-o soluție de $HCOONH_4$ ($C_s = 10^{-1}$ m), la temperatura obișnuită:

$$pK_a = 3,7;\ pK_b = 4,75$$

$$pH = 7 + 1,85 - 2,37 = 6,48.$$

Pentru 100°:

$$K_{H_2O} = 7,4 \cdot 10^{-13} \text{ și } pK_{H_2O} = 12,14$$

$$pH = 6,07 + 1,85 - 2,37 = 5,56.$$

Din cele de mai sus se vede că pH al soluțiilor de săruri hidrolizate scade cu temperatura, în timp ce gradul lor de hidroliză crește (vezi „Gradul de hidroliză").

Scanned with OKEN Scanner

SOLUȚII TAMPON

Dacă se introduce 1 ml soluție de HCl 0,1 n într-un litru de apă pură, neutră (pH = 7), se obține o soluție cu pH = 4. Dacă se introduce 1 ml soluție NaOH 0,1 n într-un litru de apă pură se obține o soluție cu pH = 10. Deci, în primul caz, se produce o scădere de 3 unități de pH, iar în al doilea caz o creștere cu 3 unități de pH.

Pe de altă parte, dacă se iau două soluții, una de NaCl și alta de CH_3COONH_4, ambele neutre, și dacă în fiecare din ele se introduce 1 ml soluție de HCl 0,1 n, se constată că în soluția de NaCl pH scade de la 7 la 4, pe cînd în soluția de CH_3COONH_4, pH nu variază aproape de loc.

Această rezistență a unor soluții la variațiile de pH, cînd se adaugă mici cantități de acid sau de bază, se numește acțiune tampon și soluțiile care au această acțiune se numesc soluții tampon.

Cînd se adaugă un acid tare la fosfatul disodic, acesta trece în fosfat monosodic și, ca urmare, scade concentrația în ioni H^+ a mediului:

$$Na_2HPO_4 + HCl = NaH_2PO_4 + NaCl$$
$$HPO_4^{2-} + H^+ = H_2PO_4^-.$$

Cazul invers se produce cînd se adaugă o bază tare la fosfatul monosodic; de data aceasta, transformarea fosfatului monosodic în fosfat disodic duce la scăderea alcalinității:

$$NaH_2PO_4 + NaOH = Na_2HPO_4 + H_2O$$
$$H_2PO_4^- + HO^- = HPO_4^{2-} + H_2O$$

Un amestec în proporții egale din aceste două săruri se opune — pînă la completa lor transformare — la orice variație bruscă a pH atunci cînd i se adaugă un acid tare sau o bază tare. Așadar, un amestec în proporții egale de fosfat monosodic și fosfat disodic acționează ca un tampon, slăbind acțiunea acizilor și bazelor tari, fapt care permite o comparație cu tampoanele amortizoare de la vagoane.

Sőrensen a dovedit încă din 1909 că acțiunea tampon a amestecului de fosfat primar și fosfat secundar se datorește faptului că amestecul tampon păstrează aproape constantă concentrația ionilor H^+. Prin urmare, se mai poate formula o definiție:

O soluție tampon este un amestec chimic, care are proprietatea de a păstra aproape constantă concentrația în ioni H^+, atunci cînd i se adaugă un acid sau o bază.

Pentru ca un amestec tampon să îndeplinească această condiție, el trebuie să fixeze sau să elibereze ioni H^+, el va fi deci format din doi componenți, care intră pe rînd în acțiune: unul fixează ionii H^+, celălalt dă ioni H^+, după cum sistemul primește dinafară ioni H^+ sau trebuie să dea în afara sistemului ioni H^+.

Soluțiile tampon sînt formate dintr-un amestec de acid slab sau bază slabă cu o sare avînd un ion de același fel cu acidul sau baza.

Aceasta este regula generală, dar sînt și soluții tampon formate din două săruri ale aceluiași acid, după cum s-a arătat etc.

Exemple de amestecuri tampon:
acid acetic/acetat de sodiu; acid lactic/ lactat de sodiu; acid tartric/tartrat de sodiu; acid citric/ citrat de sodiu; $H_2CO_3/NaHCO_3$; $H_3BO_3/Na_2B_4O_7$; Na_2HPO_4/NaH_2PO_4; NH_4OH/CH_3COONH_4; NH_4OH/NH_4Cl etc.

Mecanismul de funcționare a soluțiilor tampon este următorul:

Fie o soluție de acid slab și o sare a aceluiași acid cu o bază tare.

Acest amestec este format din:

$$\underset{\text{acidul slab}}{HA} + \underset{\text{ionul comun al sării}}{A^-}$$

Acțiunea tampon a unei asemenea soluții se explică prin faptul că ionii H^+, introduși prin adăugarea unui acid tare oarecare, sînt luați de anionul sării, pentru a forma molecule de acid slab:

$$H^+ + A^- = HA$$

și cum acidul slab este foarte puțin disociat, concentrația în ioni H^+ a mediului, respectiv pH al soluției, nu suferă aproape nici o modificare.

Dacă se introduce o bază tare oarecare, adică ioni HO^-, acțiunea tampon a soluției se explică prin neutralizarea acestora de către acidul slab, cu formarea moleculelor de apă practic nedisociate:

$$HO^- + HA = H_2O + A^-$$

Dacă se consideră o soluție conținînd o bază slabă și o sare a aceleiași baze cu un acid tare, acest amestec tampon este format din:

$$\underset{\text{baza slabă}}{BOH} + \underset{\text{ionul comun al sării}}{B^+}$$

iar acțiunea tampon a amestecului se explică prin reacțiile:

$$H^+ + BOH = H_2O + B^+$$
$$HO^- + B^+ = BOH$$

Cu alte cuvinte, dacă în soluția tampon se introduc ioni H^+ (un acid tare), aceștia sînt neutralizați de baza slabă cu formarea moleculelor de apă practic nedisociate; dacă se introduc ioni HO^- prin adăugarea unei baze tari, aceștia sînt luați de cationii sării pentru a forma molecule de bază slabă, foarte puțin disociate și, deci, în ambele cazuri pH rămîne aproape neschimbat.

Merită să fie amintită următoarea experiență:

Se introduc cîteva picături de metiloranj în apă distilată pură și soluția obținută se împarte în trei porțiuni egale, din care una este folosită ca termen de comparație; aceasta este colorată în galben.

Scanned with OKEN Scanner

În fiecare din celelalte două porțiuni se pun cîteva picături de acid acetic diluat, ceea ce face ca ele să se coloreze în roșu. Se adaugă atunci la una din porțiuni cîteva cristale de acetat de sodiu; coloraţia acestei soluţii revine la culoarea soluţiei martor.

Rezultă deci că sub acţiunea acetatului de sodiu concentraţia ionilor H^+ a fost micşorată sub punctul de viraj al metiloranjului. Adăugarea ulterioară a cîtorva picături dintr-un acid tare nu produce nici o schimbare în soluţie; amestecul acid acetic/acetat de sodiu acţionează ca tampon.

Această experienţă a fost imaginată de Ostwald cu vreo 50 de ani în urmă. Natural că explicaţia dată fenomenului de către Ostwald diferă de aceea care se dă astăzi.

În legătură cu cele arătate mai sus, sînt de observat următoarele:

Pentru a prepara, de exemplu, o soluţie de HCl cu pH = 6, ar trebui să se dilueze o soluţie concentrată de acid pentru a fi adusă la o concentraţie în ioni H^+ egală cu 10^{-6}. Acest procedeu nu este însă recomandabil, deoarece o cantitate infimă de alcali cedată de sticlă ar fi suficientă pentru ca pH să crească de la 6 la 8. Pe de altă parte, o cantitate mică de CO_2 din aer ar fi de ajuns ca să acidifice această soluţie, căci pH al apei distilate expuse la aer trece de la 7 la aproximativ 5, ca urmare a dizolvării CO_2.

Cînd este vorba de soluţii slab acide (cu pH cuprins între 3 şi 7), acestea nu se pot obţine în concentraţie exactă prin diluarea unui acid concentrat, deşi calculul teoretic indică diluţia la care trebuie adusă o soluţie pentru a ajunge la acest rezultat.

La fel, nu se prepară soluţii slab alcaline (cu pH cuprins între 11 şi 7) prin diluarea bazelor concentrate.

Deoarece amestecurile tampon se opun la variaţiile bruşte de pH cînd li se adaugă cantităţi mici de acizi sau baze tari, este uşor de înţeles că acţiunea bioxidului de carbon din aer, ca şi a alcalinităţii sticlei faţă de amestecurile tampon este, practic, neglijabilă.

Este de observat, de asemenea, că amestecurile tampon nu sînt de loc influenţate prin diluare.

Aceste amestecuri pot fi diluate cu apă distilată (unele din ele pot fi diluate chiar de 1000 de ori) fără ca valoarea pH să sufere vreo modificare apreciabilă. De exemplu, dacă se diluează de 10 ori o soluţie tampon CH_3COOH/CH_3COONa, pH variază cu 0,02 unităţi, iar printr-o diluare de 100 de ori se produce o variaţie de 0,1 unităţi de pH.

Pentru a avea un termen de comparaţie, menţionăm că prin diluarea de 10 ori a unei soluţii 0,1 n de HCl, pH creşte de la 1 la 2, iar printr-o diluare de 100 de ori, creşterea este de 2 unităţi de pH (1—3).

Stabilitatea amestecurilor tampon prin diluare prezintă de asemenea importanţă, această proprietate găsind aplicaţie şi în practica analitică.

Soluţiile tampon au o mare importanţă în analiza chimică. Pentru executarea în bune condiţii a multor reacţii de recunoaştere sau de separare a unor elemente de altele, este necesar să se creeze în mediul de reacţie o anumită concentraţie în ioni de H^+ şi să se menţină această concentraţie între anumite limite. În astfel de cazuri, operaţiile analitice se efectuează în medii tamponate. Dăm două exemple:

Scanned with OKEN Scanner

1. **Precipitarea ionului K^+ cu acid tartric.** Acidul tartric formează în soluțiile acetice, nu prea diluate, ale sărurilor de potasiu, un precipitat alb cristalin de tartrat acid de potasiu:

$$\begin{array}{l}\text{COOH}\\|\\(\text{CHOH})_2\\|\\\text{COOH}\end{array} + \text{KCl} \rightleftarrows \begin{array}{l}\text{COOH}\\|\\(\text{CHOH})_2\\|\\\text{COOK}\end{array} + \text{HCl}$$

$$C_4H_4O_6H_2 + K^+ \rightleftarrows C_4H_4O_6HK + H^+$$

Pe măsură ce precipită tartratul acid de potasiu, concentrația ionilor H^+ crește și precipitarea se oprește. Pentru a slăbi acțiunea ionilor H^+ se adaugă un mic exces de acetat de sodiu, care formează acid acetic cu acidul mineral rezultat din reacție:

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

Acidul acetic formează cu excesul de acetat de sodiu un amestec tampon, care reglează concentrația ionilor H^+, respectiv pH al soluției.

Precipitarea tartratului acid nu are loc imediat totdeauna, deoarece soluția acestuia prezintă adesea fenomenul de suprasaturare. Pentru a amorsa cristalizarea, se freacă pereții eprubetei cu o baghetă de sticlă și atunci apare repede precipitatul alb cristalin.

Tartratul acid de potasiu este practic insolubil în acid acetic, pentru că acesta ($K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$) este mai slab decît acidul tartric ($K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$).

S-a stabilit, prin calcul, că pentru a precipita cantitativ ionul K^+ este nevoie de un $pH \geqslant 3{,}4$. De aceea, este indicat să se folosească un amestec tampon acetic (amestec echimolecular de CH_3COOH și CH_3COONa, care are $pH = 4{,}7$).

2. **Precipitarea cationilor din grupa a III-a analitică.** Separarea cationilor grupei a treia analitice se face cu $(NH_4)_2S$ în prezența NH_4OH și NH_4Cl (mediu tamponat).

Dacă raportul concentrațiilor este 0,1 moli/l NH_4OH la 1 mol/l NH_4Cl, concentrația ionilor HO^- în mediul de reacție este:

$$[HO^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4Cl]}$$

Deoarece $K_{NH_4OH} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$ și raportul

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4Cl]} = \frac{0{,}1}{1} = 0{,}1$$

$$[HO^-] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1} = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log 1{,}8 \cdot 10^{-6} = 5{,}75 \text{ și } pH = 8{,}25$$

Dacă raportul concentrațiilor este 1 mol/l NH_4OH la 4 moli/l NH_4Cl, concentrația ionilor HO^- în mediul de reacție este:

$$[HO^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4Cl]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{4} = 0{,}45 \cdot 10^{-5} = 4{,}5 \cdot 10^{-6}$$

$$pOH = -\log 4{,}5 \cdot 10^{-6} = 5{,}35 \text{ și } pH = 8{,}65$$

Scanned with OKEN Scanner

La aceste valori ale pH, precipitarea sulfurilor și hidroxizilor grupei a treia analitice are loc și ele arată că valoarea pH~8 este indicată pentru separarea cationilor grupei a treia de ionul Mg^{2+} (precipitarea $Mg(OH)_2$ începe la pH = 9,4 și este completă la pH = 10,9).

Dacă s-ar folosi un amestec echimolecular de NH_4OH și NH_4Cl, concentrația ionilor HO^- în mediul de reacție la grupa a treia ar fi:

$$[HO^-] = K_b \frac{[NH_4OH]}{[NH_4Cl]}$$

Deoarece raportul

$$\frac{[NH_4OH]}{[NH_4Cl]} = 1$$

$$[HO^-] = K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$pOH = -\log 1{,}8 \cdot 10^{-5} = 4{,}75 \text{ și } pH = 9{,}25.$$

Această valoare este foarte apropiată de pH = 9,4 și dacă nu s-ar respecta exact proporțiile echimoleculare, hidroxidul de magneziu ar putea să precipite parțial.

Adăugarea NH_4Cl în mediul de reacție la grupa $(NH_4)_2S$ este foarte importantă și pentru evitarea precipitării cationilor din această grupă odată cu cationii grupei $(NH_4)_2CO_3$. Soluția apoasă de amoniac absoarbe din aer CO_2 și în felul acesta se formează $(NH_4)_2CO_3$; acesta poate precipita parțial ionii Ba^{2+}, Ca^{2+} și Sr^{2+} sub formă de carbonați. Adăugarea NH_4Cl micșorează pH al soluției, și în acest mod este înlăturată posibilitatea precipitării concomitente a cationilor grupei a treia cu ionii Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+}.

RELAȚIA MATEMATICĂ DINTRE pH AL SOLUȚIEI TAMPON ȘI COMPONENTELE EI

Într-o soluție tampon acetic CH_3COOH/CH_3COONa, în care raportul molecular dintre acid și sare este 2 : 3, pH este aproximativ 5. Dacă se modifică raportul dintre concentrația acidului și concentrația sării, se pot obține soluții tampon cu alt pH, precis cunoscut, soluțiile acestea fiind stabile la influențe exterioare.

pH al acestor soluții se calculează după o anumită formulă, la care se ajunge în felul următor:

Considerăm cazul general, adică o soluție-tampon obținută dintr-un acid slab HA și o sare a aceluiași acid cu o bază tare NaA:

$$HA + NaA$$

În această soluție tampon disocierea electrolitică a acidului slab HA este retrogradată din cauza ionului comun al sării conform legii acțiunii maselor. Retrogradarea este atît de puternică, încît se poate considera concentrația acidului nedisociat (C_a) egală cu concentrația inițială (totală) de acid:

$$C_a = [HA]$$

Anionii A^- din soluție provin numai din disocierea sării (acidul fiind practic nedisociat) și concentrația anionilor este deci egală cu concentrația sării (C_s):

$$[A^-] = C_s$$

Scanned with OKEN Scanner

Acidul HA este un acid slab; deci disociază foarte puțin în ionii săi:

$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

și dacă se aplică legea maselor la acest echilibru, se obține expresia constantei de disociere a acidului:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

Din această relație se deduce concentrația ionilor H^+:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Înlocuind în această relație $[HA]$ și $[A^-]$ cu valorile lor, se obține:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s}$$

Prin logaritmarea ecuației se obține:

$$pH = -\log K_a - \log C_a + \log C_s$$

adică:

$$\boxed{pH = pK_a - \log C_a + \log C_s}$$

După această relație se calculează pH al unei soluții tampon cînd se cunoaște concentrația acidului și a sării, precum și constanta de disociere a acidului.

În mod asemănător, se poate calcula pOH și apoi pH într-o soluție tampon obținută dintr-o bază slabă BOH și o sare a aceleiași baze cu un acid tare BA (cazul general):

$$BOH + BA$$

Se notează concentrația bazei cu C_b și concentrația sării cu C_s și, prin analogie cu cazul precedent:

$$C_b = [BOH]$$
$$C_s = [B^+]$$

Din expresia constantei de disociere a bazei:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[BHO]}$$

se deduce concentrația ionilor HO^-:

$$[HO^-] = K_b \cdot \frac{[BOH]}{[B^+]}$$

în care înlocuind $[BOH]$ și $[B^+]$ cu valorile lor, se obține:

$$[HO^-] = K_b \cdot \frac{C_b}{C_s}$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin logaritmare:

$$pOH = - \log K_b - \log C_b + \log C_s$$

adică:

$$pOH = pK_b - \log C_b + \log C_s$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - (pK_b - \log C_b + \log C_s)$$

adică:

$$\boxed{pH = 14 - pK_b + \log C_b - \log C_s}$$

care reprezintă formula după care se calculează pH al unei soluții tampon, cînd se cunoaște concentrația bazei și a sării, precum și constanta de disociere a bazei.

CAPACITATEA TAMPON

Capacitatea tampon (efectul tampon) este puterea de rezistență a soluțiilor tampon la variațiile de pH.

Cea mai bună capacitate tampon o au soluțiile în care acidul slab și una din sărurile lui sînt în concentrații egale[1]. Cu alte cuvinte, o soluție are capacitatea de tamponare maximă cînd raportul dintre concentrația acidului și concentrația sării este egal cu unitatea:

$$\frac{[acid]}{[sare]} = 1$$

Pentru a calcula concentrația ionilor H^+ și pH al soluției se pornește de la relația care dă concentrația ionilor H^+ în soluțiile tampon obținute din acizi slabi și sărurile lor:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s}$$

În cazul în care soluția conține acidul și sarea în cantități echivalente:

$$[H^+] = K_a \cdot 1 = K_a$$

Prin urmare, o soluție are capacitatea tampon maximă cînd concentrația ionilor H^+ este egală ca valoare cu constanta de disociere a acidului.

Prin logaritmare se află valoarea pH:

$$pH = - \log K_a$$

$$\text{adică } pH = pK_a$$

Prin urmare, în soluțiile în care concentrația ionilor H^+ este egală ca valoare cu constanta de disociere a acidului, $pH = pK_a$.

De exemplu, în cazul soluției tampon în proporții echimoleculare de CH_3COOH și CH_3COONa:

$$K_a = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ și } pK_a = 4{,}75$$

$$pH = pK_a = 4{,}75$$

[1] La fel și pentru soluțiile de bază slabă cu una din sărurile ei.

Scanned with OKEN Scanner

Este evident că în cazul soluțiilor în care baza slabă și sarea ei sînt în cantități echivalente:

$$[HO^-] = K_b \text{ și } pOH = pK_b$$

iar pH al unor astfel de soluții este:

$$pH = 14 - pOH = 14 - pK_b$$

De exemplu, pentru soluția tampon în proporții echimoleculare de NH_4OH și NH_4Cl:

$$K_b = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ și } pK_b = 4{,}75$$

$$pH = 14 - 4{,}75 = 9{,}25$$

S-a arătat că efectul tampon este maxim, cînd concentrația acidului este egală cu concentrația sării. Dacă însă raportul dintre acid și sare este 100, concentrația ionilor H^+ este:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} = K_a \cdot 100$$

și prin logaritmare:

$$pH = - \log K_a - \log 100$$

adică:

$$pH = pK_a - 2$$

Deci, în acest caz, pH este cu 2 unități mai mic decît pK_a. Dacă raportul dintre acid și sare este $\frac{1}{100}$:

$$[H^+] = K_a \frac{C_a}{C_s} = K_a \cdot \frac{1}{100} = K_a \cdot 0{,}01 = K_a \cdot 10^{-2}$$

și prin logaritmare:

$$pH = - \log K_a + 2$$

$$\text{adică } pH = pK_a + 2$$

În acest caz, pH este cu 2 unități mai mare decît pK_a.

Soluțiile cu o bună capacitate tampon sînt acelea în care raportul dintre acid și sare, sau dintre bază și sare, este cuprins între 100 și $\frac{1}{100}$.

În afara acestor limite, capacitatea tampon este foarte slabă, adică în acest caz nu se mai poate vorbi despre un efect tampon propriu-zis.

În concluzie, domeniul în care se observă o bună acțiune tampon este cuprins între valori de pH mai mari sau mai mici cu 2 unități decît exponentul constantei de disociere a acidului, respectiv a bazei.

De exemplu, în cazul soluției tampon CH_3COOH/CH_3COONa, pentru care $pK_a = 4{,}75$, o bună acțiune tampon se observă în intervalul $pH = 2{,}75$ și $pH = 6{,}75$, pentru soluția tampon acid lactic/lactat de sodiu în interva-

Scanned with OKEN Scanner

lul pH = 1,85 și pH = 5,85 ($pK_a = 3,85$). După cum s-a arătat, cele mai bune soluții tampon sînt însă acelea în care acidul și sarea, sau baza și sarea, sînt în cantități echivalente, deoarece la aceste concentrații efectul tampon este maxim.

Într-adevăr, într-o soluție de CH_3COOH cu una din sărurile lui (CH_3COOK), ambii în concentrație 0,1 n, concentrația ionilor H^+ este:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{C_a}{C_s} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \quad \frac{0{,}1}{0{,}1} = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{și } pH = 4{,}75$$

Dacă se adaugă 1 ml soluție 0,1 n de KOH la 100 ml soluție tampon, concentrația CH_3COOH scade cu 1% prin neutralizare cu baza adăugată:

$$[CH_3COOH] = 0{,}1 - 0{,}001 = 0{,}099$$

În același timp, concentrația ionilor CH_3COO^- crește cu 1%:

$$[CH_3COO^-] = 0{,}1 + 0{,}001 = 0{,}101$$

Introducînd aceste valori în relația care dă concentrația ionilor H^+:

$$[H^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}099}{0{,}101} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}98 = 1{,}76 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{și } pH = 4{,}755$$

Se vede deci că pH rămîne practic neschimbat.

În cazul cînd la 100 ml soluție tampon se adaugă 1 ml soluție 0,1 n de acid tare (de ex. HCl), raportul va fi invers: concentrația CH_3COOH va crește cu 1% și concentrația ionilor CH_3COO^- va scădea cu 1%, adică:

$$[H^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}101}{0{,}099} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}02 = 1{,}83 \cdot 10^{-5}$$

$$\text{și } pH = 4{,}743$$

Deci și în acest caz pH rămîne practic neschimbat.

INDICE DE TAMPONARE

În practică este adesea necesar să se exprime cantitativ capacitatea tampon. Capacitatea tampon se exprimă cantitativ printr-un coeficient tampon sau *indice de tamponare*, care este egal cu raportul dintre cantitatea de acid sau de bază adăugată (în echivalenți-gram) la un litru de soluție și variația pH produsă prin această adăugare:

$$\pi = \frac{d\,A}{d\,pH}$$

în care dA reprezintă acidul (în echivalenți-gram) adăugat la un litru de soluție și:

$$\pi = \frac{d\,B}{d\,pH}$$

Scanned with OKEN Scanner

în care dB este baza adăugată (în echivalenți-gram) la un litru de soluție și *d pH* reprezintă (în ambele cazuri) variația pH produsă la adăugarea acidului sau bazei. O soluție are deci un indice de tamponare egal cu 1, cînd echivalentul unei baze sau al unui acid, adăugat la un litru de soluție, determină variația pH cu o unitate.

În fig. 22, pe ordonată sînt notate cantitățile de bază (B) și pe abscisă pH corespunzător.

Se vede în această figură că indicele de tamponare pentru pH = 4 (variația pH cu o unitate) și pentru curba I este egal cu 0,1, iar pentru curba a II-a este egal cu 0,2.

În general, se poate găsi indicele de tamponare corespunzător unui punct oarecare al curbei, luînd tangenta unghiului la acest punct.

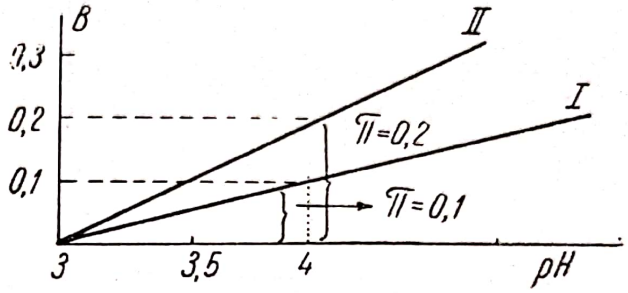


Fig. 22. — Indicele de tamponare în funcțiede variația pH determinată de adăugarea de bază.

Este interesant să se cunoască valoarea indicelui de tamponare al diferitelor lichide.

Exemplul 1. **Cazul apei, acizilor tari și bazelor tari.** Dacă se introduce în apă soluția unei baze complet disociate, *d B* devine *d HO⁻* și deci se poate scrie:

$$\pi = \frac{d\,B}{d\,pH} = \frac{d\,HO^-}{d\,pH}$$

și cum:

$$pH = pK_{H_2O} - pOH$$

rezultă:

$$d\,pH = d\log[HO^-]$$

și, ca urmare:

$$\pi = \frac{d\,B}{d\,pH} = \frac{d[HO^-]}{d\log[HO^-]} = \frac{[HO^-]}{0{,}4343} = 2{,}3\,[HO^-]$$

Invers, indicele de tamponare al apei, după adăugarea unui acid tare, devine:

$$\frac{d\,B}{d\,pH} = 2{,}3\,[H^+]$$

Indicele de tamponare global al apei, la care s-a adăugat un acid tare sau o bază tare este, deci:

$$\pi = 2{,}3\,([H^+] + [HO^-])$$

Cu ajutorul acestei formule se poate calcula ușor indicele de tamponare al soluțiilor de acid tare sau de bază tare pentru diferite valori ale pH. Între pH = 2,4 și pOH=2,4 el este mai mic decît 0,01, adică este neglijabil. Fig. 23 reprezintă indicele de tamponare al apei cu baze și acizi tari.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 2. **Cazul laptelui.** Dacă la 10 ml lapte (cu pH = 6,2) se adaugă 1 ml HCl 0,1 n, pH scade la 5,4. Deci variația pH este:

$$dpH = 6,2 - 5,4 = 0,8$$

Cum 1 ml HCl 0,1 n (10^{-4} echivalenți-gram) s-a adăugat la 10 ml lapte și nu la 1 litru (așa cum se cere pentru a aplica formula indicată mai sus), însemnează că la 1 litru lapte trebuie să se adauge de 100 de ori mai mult acid, adică 10^{-2} echivalenți-gram și, deci, indicele de tamponare este:

$$\pi = \frac{10^{-2}}{0,8} = \frac{0,01}{0,8} = 0,0125$$

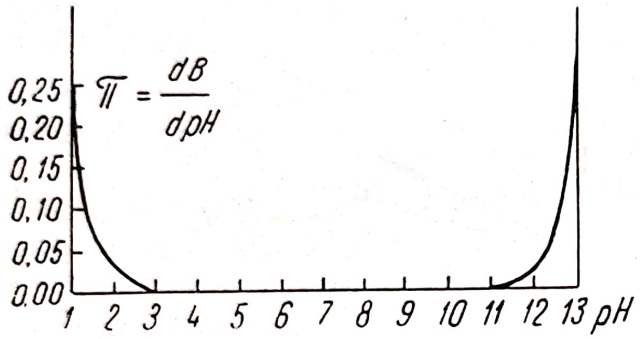


Fig. 23. — Indicele de tamponare al apei cu baze și acizi tari.

Soluțiile tampon au o foarte mare imporanță în chimie și mai ales în biologie. Întregul chimism al vieții se desfășoară la un pH constant. Sîngele omului are pH aproximativ 7,36 și menținerea acestuia la o valoare constantă se datorește amestecurilor tampon formate din diferite sisteme acid-bază, existente în sînge.

Într-adevăr, plasma sîngelui este o soluție cu o putere de tamponare foarte mare; cantități mari de acid sau de bază nu produc în sînge decît o slabă variație a pH. Astfel, trebuie să se adauge la plasmă de 50 de ori mai mult NaOH decît la același volum de apă, pentru a se ajunge la virajul fenolftaleinei, și de 327 de ori mai mult acid, pentru a se ajunge la virajul metiloranjului.

Acest efect tampon se datorește carbonaților acizi ai metalelor alcaline, proteinelor și fosfaților din plasmă.

În chimia analitică, în afară de alte întrebuințări, soluțiile tampon sînt folosite pentru determinarea colorimetrică a pH.

În tabelul I se indică pH al cîtorva soluții tampon, obținute amestecînd volume egale din soluțiile componenților. În tabelul II figurează cîteva amestecuri tampon NH_4OH/NH_4Cl cu valori diferite de pH, în funcție de raportul cantitativ al celor doi componenți.

Tabelul I

pH cîtorva soluții tampon

Soluția tampon		pH
Soluție 1 n	Soluție 1 n	
$C_4H_4O_6H_2$ acid tartric	$C_4H_4O_6HNa$ tartrat acid de sodiu	3,0
$C_3H_5O_3H$ acid lactic	$C_3H_5O_3Na$ lactat de sodiu	3,8
CH_3COOH	CH_3COONa	4,7
NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	6,8
NH_4OH	NH_4Cl	9,3

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II

pH unor soluții tampon

Soluția tampon	Soluții 0,1 m de NH_4OH și de NH_4Cl Raportul 1: 1	Soluții 0,1 m de NH_4OH și 0,25 m de NH_4Cl Raportul 1: 2,5	Soluții 0,1 m de NH_4OH și 1 m de NH_4Cl Raportul 1: 10
pH	9,3	8,9	8,3

Scanned with OKEN Scanner

COMBINAȚIILE COMPLEXE

Înainte de a defini combinațiile complexe, reamintim caracteristicile moleculelor nepolare, polare și de tip ionic.

Orice moleculă conține particule încărcate cu electricitate pozitivă (nucleele atomice) și particule încărcate cu electricitate negativă (electronii).

Pentru toate particulele de același tip se poate găsi un punct, care va fi centrul de greutate electric al particulelor respective. Poziția particulelor depinde de așezarea și de mărimea sarcinilor lor.

Dacă centrul de greutate electric al tuturor particulelor pozitive coincide cu centrul de greutate electric al tuturor particulelor negative, întreaga moleculă se caracterizează printr-o repartiție uniformă a electricității și atunci molecula este *nepolară*. Dacă centrele de greutate electrice nu coincid, molecula este *polară*. În cazul unei distanțări foarte mari între centrele de greutate electrice, molecula este construită după *tipul ionic* (vezi capitolul „Valența elementelor și legăturile chimice").

La elaborarea inițială a teoriei asupra combinațiilor complexe (Werner, 1893), s-a presupus că alături de valența normală (principală) există și valențe suplimentare (secundare), a căror natură rămînea de fapt neclarificată.

În prezent, în conformitate cu teoriile moderne, combinațiile complexe se definesc astfel:

„Combinațiile complexe sînt acele combinații a căror structură și însușiri arată că, atît în stare cristalizată, cît și în stare dizolvată, există o interacțiune între părțile componente, de care teoria clasică a valenței nu ține seamă"[1].

Prin teoria electronică a valenței, Lewis și Langmuir, inițiatorii ei, Sidgwick, Welo și Baudisch (1925) și, în sfîrșit, Pauling (1931) au putut să precizeze natura legăturii chimice în complecși.

Teoria electronică a valenței a justificat posibilitatea stabilirii acestei legături, atît între un ion negativ și ionul generator de complex, cît și între acesta și o moleculă considerată pînă atunci saturată, cu condiția, bineînțeles, ca ea să satisfacă anumite condiții de structură.

Această din urmă dificultate, care a întîrziat adoptarea unanimă a teoriei lui Werner, a fost astfel înlăturată.

Pentru combinațiile complexe este caracteristică *legătura coordinativă*, care este o legătură covalentă, căci ea se realizează printr-un dublet de elec-

[1] A. A. Grimberg, Introducerea în chimia combinațiilor complexe, Goshimizdat 1951.

Scanned with OKEN Scanner

troni; numai că cei doi electroni ai dubletului aparţin amîndoi unuia din atomii care intră în compoziţia combinaţiei complexe (vezi şi mai departe „Natura coordinaţiei"). După cum s-a mai spus, atomul combinaţiei complexe prin al cărui dublet de electroni ia naştere legătura coordinativă se numeşte „donor", iar atomul care se leagă în combinaţia complexă prin dubletul de electroni al donorului se numeşte „acceptor".

În formulele structurale ale complecşilor, legătura coordinativă este reprezentată printr-o săgeată îndreptată de la donor spre acceptor.

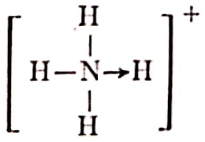
FORMAREA COMBINAŢIILOR COMPLEXE. AMMINE COMPLEXE. HIDRAŢI COMPLECŞI.

Formarea combinaţiilor complexe se explică astăzi prin fenomenul de polarizare.

Polarizarea este fenomenul de deformare a învelişului de electroni al ionilor; este fenomenul de atragere a electronilor din acest înveliş de către alt ion. Polarizarea duce la formarea unui *dipol*, denumit dipol indus.

Menţionăm că ionul pozitiv de hidrogen (protonul) este un simplu nucleu lipsit de electroni, din care cauză nu poate fi respins de ionii negativi, deci se poate apropia de ei foarte mult. Deformarea ionului negativ, provocată de această apropiere, duce la un fel de pătrundere a protonului în învelişul de electroni al ionului negativ, adică la formarea unei legături covalente.

De asemenea, protonul poate pătrunde şi în învelişul de electroni al cîtorva molecule electric neutre (de exemplu NH_3), transformîndu-le în ioni complecşi cu sarcină pozitivă:



Formarea combinaţiilor complexe se poate prezenta, pe scurt, în felul următor:

Anumiţi cationi creează un cîmp electric, sub influenţa căruia învelişul de electroni al ionilor se deformează şi electronii anionului sînt atraşi de către cation; anionul se polarizează, adică ia naştere un dipol indus în anionul respectiv, care polarizează, la rîndul lui, cationul. În acest mod se produce un efect polarizant suplimentar, care se intensifică pe măsură ce cationul şi anionul se polarizează reciproc. Există un moment cînd dubletul de electroni al anionului se apropie atît de mult de cation, încît el devine comun cationului şi anionului şi atunci ia naştere legătura coordinativă, adică se formează un anion complex. În acest caz, cationul devine ionul central al complexului format, iar anionul este „adendul".

Numărul limită de „adenzi" care se pot grupa în jurul ionului central se numeşte *număr (cifră) de coordinaţie* şi, în majoritatea cazurilor, acest număr este 4 şi 6. Uneori se întîlnesc şi alte numere de coordinaţie, dar mai rar (de exemplu, 2 pentru ionii Ag^+ şi Cu^+, 3 pentru ionul Sn^{2+} şi foarte rar un număr superior lui 6, în condiţiile obişnuite de sinteză).

În general se poate spune că se observă: numărul de coordinaţie 4 la ionii bivalenţi, cum sînt ionii Cu^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Pt^{2+}, nu însă la ionii care pot fi eventual trivalenţi, cum sînt ionii Fe^{2+}, Co^{2+}, Cr^{2+}, Ni^{2+}, căci

Scanned with OKEN Scanner

aceştia posedă totdeauna numărul de coordinaţie corespunzător valenţei ionice superioare, cel puţin pentru ionii stabili; numărul de coordinaţie 6 la ionii trivalenţi Co^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ir^{3+}, Rh^{3+} şi, de asemenea, la forma lor bivalentă;

— numărul de coordinaţie 6, de asemenea, la ionii tetravalenţi, cum sînt: Pt^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+};

— numărul de coordinaţie 8 la ionii metalelor grele Th, Mo, Tu, U şi chiar Zr, pentru care numărul de coordinaţie obişnuit este 6.

Adenzii se aranjează simetric în jurul ionului central, se coordinează lui, fie într-un plan, fie în spaţiu, formînd anumite figuri geometrice. După cum s-a arătat, cationii care formează combinaţii complexe sînt mai ales cationii metalelor grele. Toţi aceşti cationi sînt polarizanţi puternici şi se polarizează ei înşişi. Ei formează combinaţii complexe cu anioni uşor polarizabili sau cu molecule neutre posedînd un anumit coeficient de polarizare şi complecşii astfel formaţi sînt cu atît mai stabili, cu cît adenzii se deformează, respectiv se polarizează mai uşor.

Cînd adenzii pe care-i grupează cationii în jurul lor sînt anioni, iau naştere anioni complecşi şi sarcina electrică a acestora este egală cu suma algebrică a sarcinilor ionilor simpli componenţi.

Exemple:

$$Fe^{2+} + 6CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$+2 - 6 = -4$$

şi

$$Co^{3+} + 6NO^-_2 = [Co(NO_2)_6]^{3-}$$
$$+3 - 6 = -3$$

Cînd cationii grupează ca adenzi molecule polare neutre, cum sînt de exemplu NH_3 şi H_2O, se formează cationi complecşi, care au o sarcină electrică egală cu sarcina cationului care a format combinaţia complexă, deoarece molecula de NH_3 şi cea de H_2O sînt molecule electric neutre.

Exemple:

$$Cu^{2+} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$
$$+2 - 0 = +2$$

$$Cu^{2+} + 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+}$$
$$+2 - 0 = +2$$

Combinaţiile în care ionul complex este de tipul $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, adică acele combinaţii complexe care se formează prin gruparea moleculelor de NH_3 în jurul ionului metalic, se numesc *ammine complexe* sau *amoniacaţi*.

Combinaţiile în care ionul complex este de tipul $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ se numesc *hidraţi complecşi* sau *acvosăruri*.

Este de observat că amoniacaţii sînt mai stabili decît acvosărurile.

Iată şi un exemplu de cation care grupează ca adenzi molecule electric neutre de piridină (Py):

$$Cd^{2+} + 4Py = [Cd(Py)_4]^{2+}$$

Aşadar, potrivit teoriei coordinaţiei, un ion pozitiv (numit generator de complex) ocupă locul central. În jurul lui şi în imediată apropiere se grupează, mai exact spus se coordinează, un anumit număr de ioni negativi sau molecule neutre, formîndu-se astfel un ion complex.

Scanned with OKEN Scanner

Acest ion complex constituie sfera interioară a combinației complexe respective. Restul ionilor care nu au încăput în sfera interioară se găsesc la o distanță mai mare de ionul central, formînd sfera exterioară a combinației complexe. De exemplu, în ferocianura de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$ ionul generator de complex este ionul Fe^{2+}, ionii CN^- sînt adenzii, iar în sfera exterioară se găsesc ionii K^+.

La dizolvarea unei combinații complexe în apă, ionii din sfera exterioară sînt puși în libertate; legătura lor cu ionul complex este o electrovalență. Dimpotrivă, adenzii rămîn legați de ionul central, formînd complexul propriu-zis nedisociabil, sau aproape nedisociabil.

De exemplu, ferocianura de potasiu disociază în soluție după schema:

$$K_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-} + 4K^+$$

STRUCTURA COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Problema poziției grupărilor unei combinații complexe se lămurește prin studierea însușirilor combinației considerate. Ca exemplu se citează cîteva combinații pe care clorura de cobalt trivalent le formează cu cantități diferite de NH_3. Respectiv, clorura de cobalt bivalent oxidată în soluție amoniacală concentrată dă un precipitat cristalin, galben de clorură cobaltică amoniacală $CoCl_3 \cdot 6NH_3$, numită luteocobaltică (*luteus* = galben), care se separă dintr-o soluție roșcată. Din aceasta, alcoolul precipită o sare roșie numită roseocobaltică, formulată în trecut $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$, care, deshidratată prin încălzire la 100° (sau prin acțiunea acidului clorhidric *fumans*, care nu extrage amoniacul), trece într-o sare violacee, numită purpureocobaltică: $CoCl_3 \cdot 5NH_3$. În treacăt fie spus, este vorba aici de trei tipuri de săruri, corespunzătoare asociațiilor $Co \cdot 6NH_3$; $Co \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$; $Co \cdot 5NH_3$, care se găsesc nemodificate în alte săruri obținute prin dublă descompunere, cum sînt $(Co \cdot 6NH_3)_2(SO_4)_3$; $(Co \cdot 5NH_3H_2O)(NO_3)_3$; $CoClSO_4 \cdot 5NH_3$ etc.

De altă parte se poate prepara o clorură cobaltică amoniacală corespunzătoare formulei $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ (praseocobaltică, din cauza culorii ei verde-praz).

Se mai poate prepara o clorură cobaltică amoniacală hidratată: $CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot H_2O$, pentru care se cunosc doi izomeri: unul verde, altul albastru-cenușiu și care se deshidratează la o temperatură relativ ridicată, pentru a da succesiv produșii:

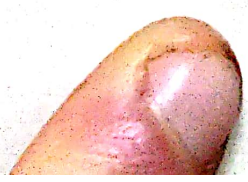
$$CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot 2H_2O;\ CoCl_3 \cdot 3NH_3 \cdot H_2O;\ CoCl_3 \cdot 3NH_3$$

Toți acești compuși se comportă diferit față de azotatul de argint în soluție.

Considerăm trei din compușii de mai sus și anume:

$$CoCl_3 \cdot 6NH_3;\ CoCl_3 \cdot 5NH_3 \text{ și } CoCl_3 \cdot 3NH_3$$

Prima combinație este un electrolit, care în soluție disociază în ioni. Existența acestor ioni și numărul lor se pot determina măsurînd conductibilitatea electrică a soluției. Dacă se tratează cu $AgNO_3$ soluția acestui electrolit, toți cei 3 ioni de clor precipită sub formă de AgCl. Aceasta dovedește că toți cei trei ioni de clor se găsesc în sfera exterioară a combinației complexe, iar moleculele de NH_3 se găsesc în sfera interioară. De aceea, se



Scanned with OKEN Scanner

atribuie acestei combinații formula: $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (triclorura hexamminocobaltică). Deci, această combinație disociază electrolitic astfel:

$$[CO(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3\ Cl^-$$

A doua combinație, $CoCl_3 \cdot 5NH_3$, este de asemenea un electrolit, dar conductibilitatea electrică a soluției ei este mai mică decît la prima combinație, căci în soluție se găsesc mai puțini ioni. În această combinație, din cei 3 atomi de clor numai 2 sînt ionizați, căci numai aceștia pot fi precipitați cu $AgNO_3$. Al treilea atom de clor, împreună cu cele 5 molecule de NH_3, intră în compoziția sferei interioare și rămîne în soluție legat de cobalt. Deci, acestei combinații i se atribuie formula $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (diclorura-pentaamminoclorocobaltică) și ea disociază electrolitic astfel:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2\ Cl^-$$

A treia combinație $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ este un neelectrolit.

Soluția ei nu conduce curentul electric și nu precipită cu $AgNO_3$. Concluzia este că toți cei trei atomi de clor sînt neionizați și intră în compoziția sferei interioare împreună cu cele 3 molecule de NH_3. Deci, structura acestei combinații se reprezintă prin formula: $[Co(NH_3)_3Cl_3]$ (complexul triclor-triamminocobaltic și nu *triclorură* triamminocobaltică, care este o denumire improprie). Soluția acestei combinații nu conține ioni, deoarece în sfera exterioară nu există nici un ion. În această combinație, clorul se comportă deci la fel ca în combinațiile în care este legat covalent (ca de exemplu în CH_3Cl sau în CCl_4).

Tabel recapitulativ al combinațiilor menționate mai sus:

Combinația	Ioni Cl^- liberi	Ioni Cl^- disimulați
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	3	0
$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$	3	0
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	2	1
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	1	2
$[Co(NH_3)_3(H_2O)_3]Cl_3$	3	0
$[Co(NH_3)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$	2	1
$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]Cl$	1	2
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	0	3

S-a vorbit mai sus despre măsurarea conductibilității electrice a soluțiilor de complecși, care se folosește pentru determinarea numărului de ioni formați de aceștia.

În practică, este de ajuns să se ia ca bază valorile conductibilității moleculare la diluția de 1 024 litri pe echivalent-gram și a folosi valorile empirice notate în tabelul de mai jos, care țin seamă de mobilitatea ionilor (iuțeala deplasării lor).

Tipul sării	număr de ioni	Valoarea lui $\lambda_{1\,024}$ la 25°			
		2 ioni iuți	1 ion lent	2 ioni lenți	media adoptată
$M^{I}Cl$	2	150	120	85	100—130
$M^{II}Cl_2$	3	310	260	190	200—300
$M^{III}Cl_3$	4	480	420	380	400—480
$M^{IV}R$	5	640	550	510	> 500

Scanned with OKEN Scanner

Pentru sărurile de mai jos se obțin următoarele cifre concordante:

Complex	λ_{1024}	Număr de ioni
$[Co(NH_3)_6]Cl$	431	4
$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$	260	3
$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$	98,4	2
$[Co(NH_3)_3Cl_3]$	9,0	~0
$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	522,9	5
$[Pt(NH_3)Cl]Cl_3$	404	4
$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	228,9	3
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	96,75	2
$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	1	0
$K[Pt(NH_3)Cl_5]$	108,5	2
$K_2[PtCl_6]$	256	3
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	260	3
$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$	115,8	2
$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	10	~0
$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	106,8	2
$K_2[PtCl_4]$	267	3

Determinarea numerelor de transport pentru fiecare constituent al complexului permite a grupa pe cei care se însoțesc în cîmpul electric și, uneori, a stabili proporțiile relative în fiecare ion; ea permite recunoașterea ionilor complecși puțin stabili, puternic disociați.

Astfel, aplicată la cupru în soluțiile lui de $CuCl_2$, ea dă pentru t_{Cu} la 25°, în funcție de concentrația c (g $CuCl_2$/100 g H_2O):

c	t_{Cu}
5,29	−0,835
4,35	−0,632
3,72	−0,411
3,30	+1,785

În soluție concentrată, cuprul este deci transportat spre anod ca și clorul, ceea ce implică existența unui anion complex $CuCl_x$, în realitate $[CuCl_3]^-$ sau $[CuCl_4]^{2-}$.

Acest anion se disociază prin diluare și curînd nu mai rămîn decît ioni Cu^{2+} și Cl^-.

În legătură cu structura combinațiilor complexe mai menționăm următoarele:

Prin analiză chimică s-a constatat că ferocianura de potasiu are formula $K_4Fe(CN)_6$. Această sare ar putea disocia electrolitic în două feluri:

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^- + 4K^+ \quad (1)$$

$$K_4Fe(CN)_6 \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-} + 4K^+ \quad (2)$$

Dacă se face electroliza unei soluții de ferocianură de potasiu între 2 electrozi de platină și apoi se analizează produșii aflați în spațiile anodic și catodic, înainte și după experiență, se constată că fierul în loc să migreze la catod, cum ar fi normal, migrează în totalitate la anod: deci el se găsește sub formă de ion complex. Se mai constată că fiecare atom de fier migrează cu șase ioni CN^-. Aceste rezultate sînt în concordanță cu schema de ionizare (2), ceea ce arată că formula ionului complex ferocianhidric este $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Dacă se face electroliza unei soluții conținînd complexul clorura diaminoargentică $[Ag(NH_3)_2]Cl$ și dacă se analizează produșii aflați în spațiul catodic, înainte și după electroliză, precum și la diferite distanțe de catod, se găsește

Scanned with OKEN Scanner

că raportul dintre NH_3 și Ag este 2: 1. Aceasta arată că tot argintul se găsește sub formă de ion complex cu sarcină pozitivă, căci a migrat la catod și are deci formula $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Interesantă este și electroliza cianurii de argint și de potasiu AgCN·KCN. Sub acțiunea curentului electric, argintul se deplasează spre anod sub formă de ion complex dicianoargentic. Prin urmare, cianura de argint și de potasiu este un complex de forma $K[Ag(CN)_2]$ și ecuația de disociere electrolitică trebuie scrisă astfel:

$$K[Ag(CN)_2] \rightleftarrows K^+ + [Ag(CN)_2]^-$$

Stabilitatea ultimelor două combinații complexe este diferită. Clorura diaminoargentică face parte dintre sărurile complexe mai puțin stabile, adică ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$ este un complex destul de slab, deoarece suferă o disociere secundară din care rezultă puțini ioni Ag^+ liberi:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows 2NH_3 + Ag^+$$

De aceea, clorura de argint în amoniac dă cu H_2S un precipitat negru, de Ag_2S. Ionul complex nu precipită Ag_3PO_4 cu Na_2HPO_4, dar precipită Ag_2S cu H_2S, deoarece Ag_2S, are $Ps = 2 \cdot 10^{-51}$, care este foarte mic față de $Ps_{(Ag_3PO_4)} = 2 \cdot 10^{-18}$. Cu alte cuvinte, $Ps_{(Ag_3PO_4)}$ nu poate fi atins de cantitatea prea mică de ioni Ag^+, rezultați din disocierea secundară a ionului complex $[Ag(NH_3)_2]^+$, pe cînd $Ps_{(Ag_2S)}$ este depășit și această combinație precipită cu H_2S. Aceasta se vede și dacă se ține seama de concentrația ionilor Ag^+ în soluție.

Într-o soluție 0,1 m de ion diaminoargentic concentrația ionilor de argint este $[Ag^+] = 9 \cdot 10^{-9}$, pe cînd într-o soluție saturată de Ag_2S concentrația este $[Ag^+] = 6 \cdot 10^{-18}$; de unde se vede că ionii Ag^+, puși în libertate prin disocierea ionului $[Ag(NH_3)_2]^+$, sînt mai mult decît suficienți ca să se formeze Ag_2S.

O soluție conținînd argentocianura de potasiu, spre deosebire de o soluție conținînd clorura diaminoargentică, nu precipită Ag_2S prin tratare cu H_2S. Precipitarea Ag_2S nu poate avea loc, deoarece ionii Ag^+ puși în libertate prin disocierea secundară a ionului dicianoargentic:

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftarrows 2CN^- + Ag^+$$

fiind în cantitate extrem de mică (o soluție 0,1 m de ion $[Ag(CN)_2]^-$ are o concentrație în ioni argint $[Ag^+] = 10^{-22}$), sînt insuficienți pentru a se depăși produsul de solubilitate al Ag_2S, ceea ce dovedește că stabilitatea complexului dicianoargentic este mai mare decît a complexului diaminoargentic. De altminteri, aceasta rezultă și din valorile constantelor de instabilitate ale ionilor complecși respectivi (vezi mai departe).

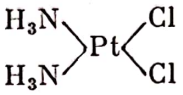
Configurația spațială a combinațiilor complexe. În cele de mai sus s-a vorbit numai despre numărul și natura ionilor sau grupelor legate de un ion central într-un complex, nu și de așezarea lor în spațiu, de *configurația sterică* a complexului, care a fost menționată doar în treacăt. Structura combinațiilor complexe poate fi însă mai bine înțeleasă dacă se cunoaște această configurație.

Complecși cu numărul de coordinație 4. Așezarea cea mai stabilă a 4 atomi sau grupe de atomi în jurul unui atom central este în general cea tetraedrică. Astfel de structuri tetraedrice au, de exemplu, ionii acizilor oxigenați

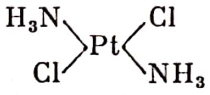
Scanned with OKEN Scanner

$HClO_4$, H_2SO_4, H_3PO_4 (respectiv ionii ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}), unele molecule covalente (de exemplu CCl_4, SiF_4, $SnCl_4$) și unii ioni complecși (de exemplu $[NH_4]^+$, $[BF_4]^-$).

A. Werner a susținut că există posibilitatea unei așezări *plane* a patru atomi sau grupe în jurul atomilor Pt și Pd și, în felul acesta, el a putut să explice existența *izomerilor*, adică a combinațiilor ale căror molecule sînt formate din atomi de același fel, în număr egal, dar legați între ei în mod diferit. Astfel, există două combinații care corespund aceleiași formule $Pt(NH_3)_2Cl_2$, dar care se deosebesc prin însușirile lor. Dacă cei 4 atomi (doi de N și doi de Cl) ar fi legați de atomul Pt după schema tetraedrică, nu ar putea exista decît o singură combinație cu formula indicată; dacă însă cei patru atomi sînt rînduiți în același plan cu atomul central, sînt posibile două așezări cu atomii identici vecini sau opuși, adică pot exista doi izomeri ale căror formule sînt:



izomerul *cis*
(portocaliu-galben)

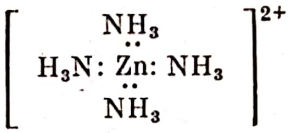


izomerul *trans*
(galben-deschis)

Ulterior, prin metoda razelor X s-a dovedit că ionii complecși ai platinei și paladiului în formă bivalentă (de exemplu: $K_2[PtCl_4]$ și $K_2[PdCl_4]$) sînt plani.

În 1931, prin calcule de mecanică cuantică, Pauling a demonstrat că complecșii de tipul MX_4 au uneori configurație tetraedrică (de exemplu: $[Zn(CN)_4]^{2-}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$) și uneori configurația patrunghiulară plană (de exemplu: $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[PdCl_4]^{2-}$).

Este interesant de observat că în mulți complecși numărul de electroni care înconjură atomul central, printre care se găsește un dublet pentru fiecare legătură cu atomii fixați, este egal cu numărul de electroni ai unui gaz inert. Astfel în:



cei 28 de electroni ai ionului Zn^{2+} și cei 8 ai celor patru legături formează un total de 36, egal cu al criptonului; în acest complex, atomul de zinc a căpătat structura electronică a criptonului. Același lucru se constată la unii complecși cu număr de coordinație 6; de exemplu, în ionul ferocianhidric $[Fe(CN)_6]^{4-}$, atomul de fier are structura electronică a criptonului cu 36 de electroni.

În alți complecși se constată mai puțini electroni în jurul atomului central:

$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, 35; $[Ni(CN)_4]^{2-}$, 34; $[Fe(CN)_6]^{3-}$, 35; $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, 33.

Rareori se constată electroni în exces și aceasta atrage după sine instabilitatea complexului; astfel, cu toate că ionul cobaltos Co^{2+} este stabil, complecșii lui (cum sînt $[Co(CN)_6]^{4-}$ și $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, cu 37 de electroni în jurul atomului de cobalt) sînt așa de nestabili, încît sînt foarte ușor oxidați de oxigenul atmosferic și transformați în complecșii cobaltici corespunzători și, în absența oxigenului, ei descompun apa cu eliberare de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Complecşi cu numărul de coordinaţie 6. Înaintea elaborării teoriei lui Werner, unii complecşi ca $K_2[SnCl_6]$, $[Co(NH_3)_6]J_3$ etc. se numeau „combinaţii moleculare" şi li se atribuiau formulele $SnCl_4 \cdot 2KCl$ şi $CoJ_3 \cdot 6NH_3$. Werner a arătat că însuşirile complecşilor de Co^{III}, Cr^{III}, Sn^{IV} şi alţi atomi avînd numărul de coordinaţie 6 puteau să se interpreteze admiţînd că cei 6 atomi sau grupe fixate erau aşezate în jurul atomului central la vîrfurile unui octaedru. Ulterior, prin metode moderne s-a stabilit structura octaedrică a complecşilor din această categorie. Menţionăm cîţiva, a căror structură a fost precizată prin metoda razelor X:

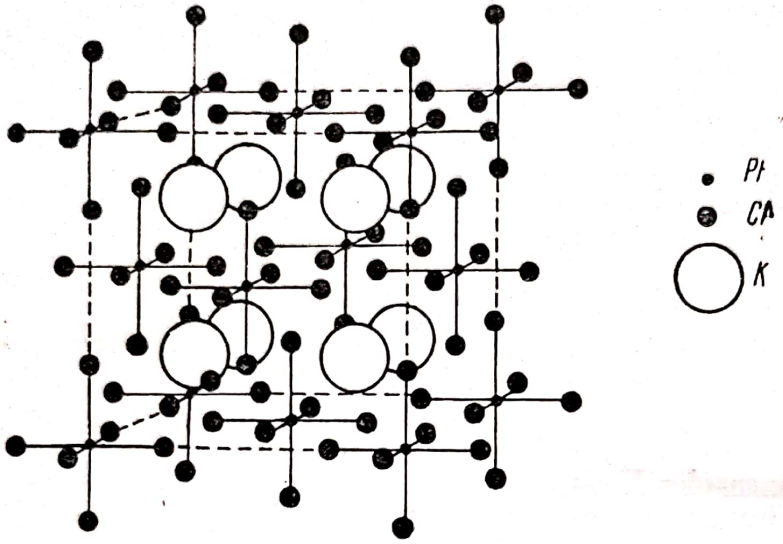


Fig. 24. — Structura clorplatinatului de potasiu.

$K_3[Co(NO_2)_6]$;
$Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$;
$[Co(NH_3)_5Cl]J_2$;
$K_2[PtCl_6]$.

În figura 24 se arată structura cloroplatinatului de potasiu conţinînd ionul complex $[PtCl_6]^{2-}$.

Se observă că 6 atomi de clor sînt grupaţi în jurul atomului central de platină după schema unui octaedru.

Dovada structurii octaedrice a complecşilor cu numărul de coordinaţie 6 a fost făcută de Werner prin studiul izomerilor sterici. Aşa, de exemplu, complecşii cobaltului cu formula generală CoA_4B_2 pot apărea în două forme izomere, după cum grupele B au o poziţie vecină *(cis)* sau diagonală *(trans)* (vezi figurile 25 şi 26). S-au găsit numeroase perechi de complecşi izomeri din această categorie. Ca exemplu, menţionăm sărurile conţinînd ionul diclorotetramminocobalt $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ care apar în două forme: una violetă *(cis)* şi alta verde *(trans)*.

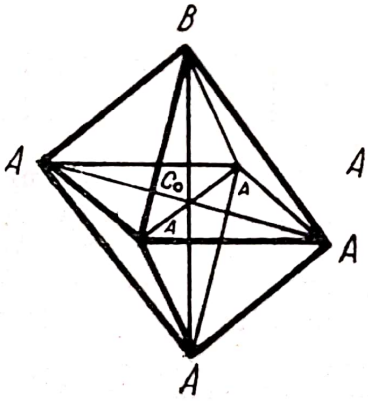


Fig. 25. — Izomerul cis al ionului diclor-tetrammi-nocobalt.

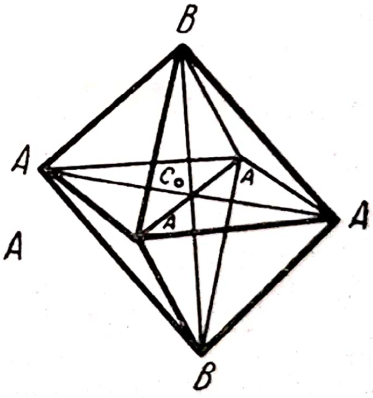


Fig. 26. — Izomerul trans al ionului diclor-tetram-mino-cobalt.

În forma *cis*, ionii clor sînt în poziţii vecine, iar în forma *trans* ei sînt în poziţii opuse. Werner a atribuit configuraţia *cis* complexului violet, observînd că acesta se putea prepara plecînd de la complexul tetramminocarbonic $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$, pentru care forma *cis* este singura posibilă.

Tipul de izomerie sterică de mai sus se numeşte *izomerie geometrică*. Mai există un tip de izomerie sterică *izomeria optică*. Izomerii optici au

aceeași structură moleculară, dar se deosebesc ca un obiect de imaginea sa în oglindă sau mîna dreaptă de mîna stîngă. Formulele numite *enantiomorfe* ale celor doi izomeri nu sînt congruente, oricum ar fi rotite în spațiu. Unul dintre izomerii de acest fel $M_3^I(M^{III}F_6)$ rotește planul luminii, distanțele dintre centrele atomilor fiind identice cu suma razelor ionice corespunzătoare.

Complexul	Distanța M-Cl	$\sum(r_M + r_{Cl})$	Contracția
$M_2[PtCl_6]$	2,26 Å	0,66 + 1,91 = 2,75 Å	0,31 Å
$M_2[PbCl_6]$	2,33 Å	0,84 + 1,91 = 2,75 Å	0,42 Å
$M_2[SnCl_6]$	2,44 Å	0,71 + 1,91 = 2,62 Å	0,18 Å
$M_3[AlF_6]$	1,66 Å	0,57 + 1,33 = 1,90 Å	0,24 Å

Această contracție intraionică, caracteristică pentru stabilizarea complecșilor, mai apare cînd același ion coordonator trece de la o formă de valență la alta superioară.

Trecerea ionului puțin stabil $[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+}$ la complexul stabil $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ este însoțită de o contracție a volumului ionic de aproximativ 25%, în așa mod încît cele două săruri $[Co^{II}(NH_3)_6]J_2$ și $[Co^{III}(NH_3)_6]J_3$ au aproape același volum molecular, cu toate că al doilea complex conține un atom de iod suplimentar, destul de voluminos.

Analiza la razele X arată, pe de altă parte, că distanțele Co^{III}—N și Co^{II}—N sînt respectiv egale cu 1,94 Å și 2,5 Å, razele ionice ale Co^{III} și Co^{II} fiind de altminteri respectiv egale cu 0,66 Å și 0,82 Å.

Dimpotrivă, în complecșii nestabili, schemele lui Werner pot suferi, în starea solidă, o deformație destul de pronunțată pentru a le face să piardă net simetria lor. În clorurile „duble" ale cuprului: $CuCl_2 \cdot MCl \cdot 2H_2O$, care sînt în realitate complecși nestabili de tipul $M_2[Cu^{Cl_4}_{(H_2O)_2}]$, ionul coordonator de cupru este înconjurat de doi ioni de clor situați la distanța de 2,37 Å și de două molecule de apă, ale căror atomi de oxigen se află la distanța de 2,51 Å. Ceilalți ioni de clor sînt la distanță mai mare, adică la 3,51 Å, și formează cu celelalte patru sisteme coordinate un octaedru net deformat; contracția incompletă este în acord cu slaba stabilitate a anionului.

Este de observat că cei doi ioni de clor depărtați și cei doi ioni pozitivi *M* aflați la distanța de 4,21 Å constituie, prin ansamblul lor, o „amintire" a personalității MCl care a participat la formarea complexului nestabil.

CONSTANTA DE INSTABILITATE

S-a arătat că ionii complecși sînt nedisociabili, sau aproape nedisociabili, deoarece stabilitatea lor în soluție este diferită.

De exemplu, cadmiu-cianura de potasiu $K_2[Cd(CN)_4]$ și clorura diamminoargentică $[Ag(NH_3)_2]Cl$ disociază electrolitic astfel:

$$K_2[Cd(CN)_4] \rightleftarrows [Cd(CN)_4]^{2-} + 2K^+$$

$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

Dar ionii complecși cadmiu-cianic și diamminoargentic suferă o disociere secundară, astfel:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftarrows Cd^{2+} + 4\ CN^-$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

de unde se vede că prin disocierea secundară a acestor ioni complecși rezultă ioni liberi de Cd^{2+} și Ag^{+}, care pot fi puși în evidență cu unii din reactivii acestor cationi.

Această comportare arată că $K_2[Cd(CN)_4]$ și $[Ag(NH_3)_2]Cl$ sînt combinații complexe mai puțin stabile, deoarece ionii cadmiu-cianic și diammino-argentic suferă o disociere secundară.

Măsura stabilității ionilor complecși este dată de valoarea constantelor de disociere, numite și „constante de instabilitate".

În cazul complecșilor luați ca exemple, expresiile constantelor de instabilitate sînt:

$$K = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[[Cd(CN)_4]^{2-}]} = 1 \cdot 4 \cdot 10^{-17}$$

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 9.10^{-8}$$

Cu cît constanta de instabilitate a ionului complex are o valoare mai mică, cu atît sarea complexă respectivă este mai stabilă, și invers.

Deci, complexul cu ionul $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este mai stabil decît complexul cu ionul $[Ag(NH_3)_2]^+$ și, în general complecșii cu CN^- sînt mai stabili decît cei cu NH_3, ceea ce se vede comparînd valorile constantelor de instabilitate ale ionilor complecși următori:

$$\frac{[Zn^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[[Zn(CN]_4]^{2-}]} = 2 \cdot 10^{-17} \qquad \frac{[Zn^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Zn(NH_3)_4]^{2+}]} = 4 \cdot 10^{-10}$$

$$\frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[[Cd(CN)_4]^{-2}]} = 1{,}4 \cdot 10^{-17} \qquad \frac{[Cd^{2+}] \cdot [NH_3]^4}{[[Cd(NH_3)_4]^{2+}]} = 8 \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{[Ag^+] \cdot [CN^-]^2}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 1 \cdot 10^{-21} \qquad \frac{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2}{[[Ag(NH_3)_2]^+]} = 9 \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{[Co^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[[Co(CN)_4]^{2-}]} = 8 \cdot 10^{-20} \qquad \frac{[Co^{2+}] \cdot [NH_3]^6}{[[Co(NH_3)_6]^{2+}]} = 8 \cdot 10^{-6}$$

Stabilitatea diferită a combinațiilor complexe este folosită uneori în chimia analitică pentru a separa un element de altul. De exemplu, în mersul sistematic al analizei calitative cuprul se separă de cadmiu, tratînd soluția de analizat cu un exces de KCN cînd se formează $K_2[Cd(CN)_4]$ și $K_3[Cu(CN)_4]$.

Cînd se introduce H_2S în soluția care conține aceste două săruri complexe, se precipită sub formă de sulfură numai cadmiul, iar cuprul rămîne în soluție sub formă de sare complexă.

Ionul $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este destul de mult disociat, așa că ionii Cd^{2+} se găsesc în concentrație suficientă pentru ca H_2S să precipite CdS, pe cînd ionul $[Cu(CN)_4]^{3-}$ este mult mai puțin disociat, încît concentrația soluției în ioni Cu^+ este mai mică decît aceea care ar rezulta din disocierea Cu_2S și, ca urmare, H_2S nu precipită cuprul ca sulfură:

$$K_{\text{instab.}} = \frac{[Cd^{2+}] \cdot [CN^-]^4}{[[Cd(CN)_4]^{2-}]} = 1{,}4 \cdot 10^{-17}$$

$$K_{\text{instab.}} = \frac{[Cu^+] \cdot [CN^-]^4}{[[Cu(CN)_4]^{3-}]} = 5 \cdot 10^{-28}$$

Scanned with OKEN Scanner

CONSTANTA DE STABILITATE

După cum se știe, produsul de solubilitate P_s reprezintă capacitatea unui electrolit greu solubil de a se dizolva; solubilitatea propriu-zisă a electroliților de acest fel este dată însă de concentrația lor molară. Tot astfel, valoarea constantei de instabilitate este în general suficientă pentru a aprecia stabilitatea unui ion complex, dar uneori este necesar să se considere concentrația molară a ionului central al complexului (concentrația în ioni-gram la litru), care se poate deduce din constanta de instabilitate.

Aprecierea stabilității unui ion complex (deci și a combinației complexe respective) se poate face mai ușor dacă se ține seama de constanta lui de *stabilitate*, care este inversa constantei de instabilitate. De exemplu:

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$$

$$\frac{[[Cd(CN)_4]^{2-}]}{[Cd^{2+}]\cdot[CN^-]^4} = K_{stab.} = \frac{1}{K_{instab.}}$$

$$K_{instab.} = \frac{[Cd^{2+}]\cdot[CN^-]^4}{[[Cd(CN)_4]^{2-}]} = 1{,}4\cdot10^{-17} \quad \text{și}$$

$$K_{stab.} = \frac{[[Cd(CN)_4]^{2-}]}{[Cd^{2+}]\cdot[CN^-]^4} = 7{,}14\cdot10^{16}$$

Stabilitatea complexului este cu atît mai mare, cu cît constanta lui de stabilitate are o valoare mai mare.

În legătură cu cele de mai sus, mai este de arătat că disocierea ionilor complecși are loc în trepte, ca și disocierea poliacizilor. De exemplu, în cazul ionului tetraamminocupric $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$:

$$[Cu\ (NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Cu\ (NH_3)_3]^{2+} + NH_3$$

$$K_1 = \frac{[[Cu(NH_3)_3]^{2+}]\cdot[NH_3]}{[[Cu\ (NH_3)_4]^{2+}]} = 7{,}1\cdot10^{-5}$$

$$[Cu\ (NH_3)_3]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_2]^{2+} + NH_3$$

$$K_2 = \frac{[[Cu(NH_3)_2]^{2+}]\cdot[NH_3]}{[[Cu\ (NH_3)_3]^{2+}]} = 3{,}2\cdot10^{-4}$$

$$[Cu(NH_3)_2]^{2+} \rightleftharpoons [Cu\ (NH_3)]^{2+} + NH_3$$

$$K_3 = \frac{[[Cu(NH_3)]^{2+}]\cdot[NH_3]}{[[Cu\ (NH_3)_2]^{2+}]} = 1{,}3\cdot10^{-3}$$

$$[Cu(NH_3)]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + NH_3$$

$$K_4 = \frac{[Cu^{2+}]\cdot[NH_3]}{[[Cu(NH_3)]^{2+}]} = 7{,}2\cdot10^{-3}$$

Constanta corespunzătoare disocierii totale a ionului complex, adică constanta lui de instabilitate, este egală cu produsul celor 4 constante:

$$K_1\cdot K_2\cdot K_3\cdot K_4\cdot = K_{instab.} = \frac{[Cu^{2+}]\cdot[NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 210\cdot10^{-15} = 2{,}1\cdot10^{-13}$$

Scanned with OKEN Scanner

Disocierea ionilor complecşi în componenţii lor şi reversibilitatea acestei disocieri arată că prin adăugarea adendului în soluţie, adică prin adăugarea de NH_3 în cazul considerat, echilibrul se va deplasa mult spre stînga; se va produce o retrogradare a disocierii ionului complex. În felul acesta se va împiedica disocierea complexului în componenţii săi şi, ca urmare, el va putea fi stabilizat. Acest fapt prezintă importanţă în practica analitică, cînd se efectuează reacţii cu formare de complecşi, în scopul de a pune în evidenţă sau de a separa anumiţi ioni.

Natura coordinaţiei. S-a arătat că numărul total de adenzi, adică ioni sau molecule neutre care se leagă de ionul central al complexului, se numeşte număr de coordinaţie. Trebuie subliniat faptul că în chimia combinaţiilor complexe mărimea numărului de coordinaţie este o însuşire fundamentală, aşa cum este valenţa pentru atomi sau ioni. De fapt, structura complexului este determinată de numărul de coordinaţie (nu de valenţa ionului central), iar mărimea acestui număr este determinată în special de dimensiunile, sarcina şi structura învelişului de electroni al ionului generator de complex.

Coordinaţia rezultă din umplerea compartimentelor cuantice disponibile la periferia ionului coordinator prin cei doi electroni ai dubletelor solitare, provenind dintr-un ion negativ cu structură de gaz rar sau din anumiţi atomi (O, N etc.) legaţi în molecule, cum sînt apa, amoniacul, alcoolii, aminele etc.

Această umplere poate afecta adesea compartimente cuantice deja ocupate de un electron izolat, care este atunci respins spre un compartiment mai profund, conţinînd deja un alt electron izolat cu care el se împerechează şi formează un cuplu magnetic neutru (ionii $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[CoX_6]^{3-}$), sau spre un compartiment vid mai periferic, unde continuă să rămînă izolat (ionii $[NiM_6]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$), sau în cele două direcţii în acelaşi timp (ionul $[Co^{II}(CN)_6]^{4-}$ etc.).

În principiu, dacă legăturile coordinative se realizează printr-un mecanism particular, ele nu ar trebui să se deosebească de legăturile covalente; dar trebuie să se ţină seama de electronegativitatea diferită a atomilor direct legaţi şi de eventualele împiedicări sterice.

În cele din urmă, echivalenţa dintre cele două tipuri de legături nu constituie decît un caz limită în complecşi şi deplasările electronice însoţesc aproape totdeauna o alterare a distanţelor de legătură covalentă.

Astfel, în cazul clorostanaţilor, distanţa de coordinaţie Sn—Cl este egală cu 2,44 Å în cristal, pe cînd distanţa de legătură covalentă ar trebui să fie egală cu $1{,}40 + 0{,}99 = 2{,}39$ Å.

Dintr-o cauză analogă, neutralizarea completă a momentelor magnetice care ar trebui să se producă în complecşii de tipul $[Co^{III}X_6]^{3-}$ sau $[Co^{III}X_3(NH_3)_3]$ nu are loc în primul caz, cînd X este fluorul; în adevăr, ionul $[CoF_6]^{3-}$ este paramagnetic, pe cînd complexul $[CoF_3(NH_3)_3]$, neelectrolit, este diamagnetic.

O altă dovadă de nesimilitudine în ceea ce priveşte legăturile covalente şi cele de coordinaţie complexă se poate obţine din studiul spectrelor Raman a căror „frecvenţă" R (în cm^{-1}) permite să se calculeze forţele de legătură F între grupe coordinate (în dyne).

Scanned with OKEN Scanner

În adevăr, între ionul coordinator şi radicalii (moleculele) coordinate există relaţii ca acestea:

	R	F
legătură simplă	—	$(1{,}98 - 2{,}7)\cdot 10^{-4}$
legătură dublă	—	$(4{,}18 - 4{,}44)\cdot 10^{-4}$
$K_3[Ru(CN)_6]$	593	$1{,}58\cdot 10^{-4}$
$K_3[Cr(CN)_6]$	619	$1{,}23\cdot 10^{-4}$
$K_4[Ru(CN)_6]$	381	$0{,}85\cdot 10^{-4}$
$K_3[Co(CN)_6]$	405	$0{,}83\cdot 10^{-4}$
$[Zn(NH_3)_6]Cl_2$	420	$0{,}77\cdot 10^{-4}$
$[Zn(NH_3)_4]Cl_2$	410	$0{,}74\cdot 10^{-4}$

Cele arătate mai sus situează legătura de coordinaţie a complecşilor destul de departe de legătura covalentă, mai trainică; aceasta nu însemnează că analogia nu mai există şi, mai ales, că dispare caracterul de legătură dirijată a covalenţelor, necesară existenţei structurilor spaţiale relativ stabile, precum şi relaţiilor de stereoizomerie ale lui Werner.

În prezent, se admite că în diferite grupe de combinaţii complexe natura legăturii poate fi diferită. În unele cazuri, de exemplu în cazul hidratării anionilor, ea este determinată de legătura de hidrogen. În alte cazuri, de exemplu în cazul formării hidraţilor cationilor, legătura este creată prin interacţiunea dintre ioni şi moleculele polare ale apei. Uneori apar legături covalente. Deseori, aceste diferite feluri de interacţiune pot avea loc simultan. Toate acestea duc la corelaţii foarte complicate, asupra cărora nu este locul să se insiste.

CRISTALOHIDRAŢI. SĂRURI DUBLE

Potrivit teoriei coordinaţiei, cristalohidraţii (hidraţii sărurilor) se consideră că fac parte din clasa combinaţiilor complexe. De exemplu, pentru hexahidratul clorurii ferice $FeCl_3 . 6H_2O$ trebuie să se adopte formula:

$$[Fe(H_2O)_6]Cl_3,$$

adică o formulă de acvosare.

Pentru sulfatul de cupru, care cristalizează cu 5 molecule apă, se admite formula:

$$[Cu(H_2O)_4]^{SO_4}_{H_2O}$$

care arată că 4 molecule de apă se coordinează ionului central, iar una se găseşte în sfera exterioară.

Prin încălzire, acest cristalohidrat de culoare albastră pierde destul de uşor cele 4 molecule de apă din sfera interioară, iar pe cea din sfera exterioară o pierde abia pe la 200—300°, rezultînd $CuSO_4$ anhidru de culoare albă, care, în prezenţa apei, se reînalbăstreşte.

În cristalohidraţi, fiecare cristal conţine atît sare cît şi apă, legate chimic între ele. Cercetarea structurii interne a cristalohidraţilor arată că legătura moleculelor de apă cu ionii poate avea un caracter diferit. Moleculele de apă se pot lega atît cu cationi, cît şi cu anioni; ele pot intra, de asemenea, în reţeaua cristalului în intervalele dintre ioni sau dintre straturile lor.

Legătura cu cationi apare de cele mai multe ori ca rezultat al interacţiunii dintre ioni şi moleculele polare (interacţiune ion-dipol), formarea legăturii fiind favorizată de dimensiunea mică a cationului, de sarcina lui mare (de

Scanned with OKEN Scanner

exemplu la ionul Al^{3+}), precum și de marea lui capacitate polarizantă, legată de aceasta. În cazul unor dimensiuni mari ale anionului, creșterea mărimii totale a cationului (împreună cu moleculele de apă pe care le leagă) mărește numărul de coordinație și, implicit, stabilitatea unei structuri de acest fel. Moleculele de apă pot fi legate cu anionii printr-o legătură de hidrogen. Moleculele de apă care nu sînt legate de nici unul din ioni se dispun în cea mai mare parte în spațiul dintre ei sau dintre straturile de ioni, menținîndu-se datorită interacțiunii de polarizare.

În sulfatul de cupru (pentahidratul) fiecare ion Cu^{2+} este coordinat octaedric. Cele 6 grupe legate de el sînt: 4 molecule de apă și 2 atomi de oxigen aparținînd ionilor SO_4^{2-}. Cele 4 molecule de apă sînt așezate la colțurile pătratului mijlociu al octaedrului, cu ionul de cupru în mijlocul lor.

A cincea moleculă de apă nu vine în contact cu ionul de cupru, ci este legată prin legături de hidrogen cu două dintre moleculele de apă ale ionului de cupru și cu doi atomi de oxigen ai ionului sulfat.

Dacă se cristalizează clorura de aluminiu din apă, fiecare ion Al^{3+} se înconjură cu molecule de apă, obținîndu-se $[Al(H_2O)_6]^{3+} \cdot 3Cl^-$. Dată fiind mărimea razei lui, ionul de aluminiu hidratat formează o rețea stabilă.

*

Foarte apropiate de sărurile complexe sînt „sărurile duble". Sărurile duble se pot formula la fel ca sărurile complexe și invers, pentru că nu se poate trage o linie despărțitoare netă între ele. De exemplu, clorura dublă de magneziu și de potasiu $MgCl_2 \cdot KCl$ se poate reprezenta prin formula $K[MgCl_3]$, iar complexul $K_2[HgJ_4]$ se poate formula astfel: $HgJ_2 \cdot 2KJ$.

Deosebirea principală dintre sărurile duble și complecși este că sărurile duble se comportă ca un amestec al celor două săruri din care s-au format; soluțiile sărurilor duble conțin deci ionii celor două săruri componente, pe cînd soluțiile sărurilor complexe conțin ionii complecși respectivi. Astfel, în soluția de $MgCl_2 \cdot KCl$ există ionii Mg^{2+}, K^+ și Cl^-, pe cînd soluția de $K_2[HgJ_4]$ conține ionii complecși $[HgJ_4]^{2-}$ și ionii K^+.

Prin urmare, sărurile duble sînt și ele săruri complexe, dar care au sfera interioară foarte puțin stabilă.

Soluția conținînd $K[MgCl_3]$ dă reacțiile celor trei ioni componenți, deoarece complexul disociază în două trepte, după ecuațiile:

$$K\,[MgCl_3] \rightleftarrows [MgCl_3]^- + K^+$$

$$[MgCl_3]^- \rightleftarrows Mg^{2+} + 3\,Cl^-$$

Echilibrul reacțiilor de disociere este puternic deplasat spre dreapta.

Trebuie subliniat faptul că sărurile duble sînt considerate că fac parte din clasa combinațiilor complexe, deoarece conțin totdeauna un anumit procent de ioni complecși.

ÎNSUȘIRILE COMBINAȚIILOR COMPLEXE

Însușirile complecșilor sînt aceleași ca ale tuturor combinațiilor chimice: culoare, solubilitate, disociere electrolitică etc.

Combinațiile complexe se caracterizează prin:

— stabilitatea atît în stare cristalizată, cît și în stare dizolvată a celor mai multe dintre ele;

Scanned with OKEN Scanner

— culoarea intensă a multora dintre ele;
— solubilitatea mică a combinațiilor formate din anioni complecși și cationi ai metalelor grele.

Stabilitatea mare a unor complecși se poate vedea, de exemplu, din reacția triclorurii hexamminocobaltice $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ cu H_2SO_4 *concentrat*:

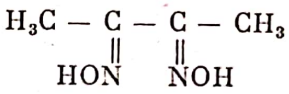
$$2\ [Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3\ H_2SO_4 = [Co(NH_3)_6]_2\ (SO_4)_3 + 6HCl$$

Se formează HCl și se obține sulfatul respectiv, fără ca ionul complex să sufere vreo modificare.

De mare folos în analiza chimică sînt combinațiile complexe (solubile sau foarte puțin solubile), care posedă o culoare caracteristică, cum sînt:

Sărurile complexe intens colorate în albastru datorită ionului $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, cele al căror ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este roșu-vișiniu; cobaltotiocianații al căror ion $[Co(SCN)_4]^{2-}$ este albastru intens (în acetonă sau un amestec de alcool izoamilic și eter etilic); hexammina nicheloasă de culoare albastră datorită ionului $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

Ferocianura cuprică $Cu_2[Fe(CN)_6]$, precipitat roșu-brun; ferocianura ferică sau albastrul de Berlin $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, precipitat albastru-închis; tetratiocianato-mercuriatul de cobalt și zinc, precipitat cristalin albastru $Co[Hg(SCN)_4]\cdot Zn\ [Hg(SCN)_4]$, tetratiocianato-mercuriatul de cupru și zinc $Cu[Hg(SCN)_4]\cdot Zn[Hg(SCN)_4]$ precipitat cristalin violet închis; nichel-dimetilglioxima (complex intern), precipitat cristalin roșu în mediu amoniacal, obținut cu dimetilglioxima (reactivul lui Ciugaev):



Reacția cu acest reactiv este cea mai sensibilă pentru nichel (vezi și mai departe: „Complecși interni").

Dintre combinațiile complexe stabile și incolore prezintă importanță acelea care servesc la mascarea diferiților cationi. Astfel, la identificarea ionului Co^{2+} cu KSCN în prezența ionului Fe^{3+}, se poate împiedica formarea tiocianatului feric, intens colorat în roșu, prin adăugarea de H_3PO_4, cînd se formează anionul complex $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ incolor și stabil.

Pentru mascarea ionilor Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} ș.a. se întrebuințează acidul tartric sau acidul citric, care formează de asemenea anioni incolori și stabili.

ASPECTUL CANTITATIV AL FORMĂRII COMPLECȘILOR

Legea echilibrului chimic poate fi aplicată direct la problemele legate de formarea complecșilor. Dăm două exemple:

Exemplul 1. Într-o soluție conținînd ionul Cu^{2+} se introduce treptat amoniac, pînă cînd o parte din precipitatul de $Cu(OH)_2$ format se dizolvă, pentru a da o soluție colorată net în albastru. Dacă ulterior s-ar dizolva în soluție puțină NH_4Cl, adăugarea sării de amoniu ar avea următoarele consecințe:

Baza slabă NH_4OH este parțial ionizată și se găsește în echilibru cu amoniacul dizolvat:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

Prin adăugarea NH_4Cl, se introduc în soluție mulți ioni NH_4^+ : concentrația ionilor HO^- va scădea și concentrația NH_3 va crește, ceea ce se traduce prin deplasarea echilibrului spre stînga. Pe de altă parte, $Cu(OH)_2$ se află în echilibru cu soluția, conform cu ecuația:

$$Cu(OH)_2 + 4\ NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2HO^-$$

Creșterea concentrației moleculelor de NH_3 și scăderea concentrației ionilor HO^-, provocate de introducerea NH_4Cl în soluție, vor deplasa acest echilibru spre dreapta și, ca urmare, precipitatul va continua să se dizolve pînă la transformarea cantitativă a $Cu(OH)_2$ în combinația complexă corespunzătoare.

Exemplul 2. La 100 ml dintr-o soluție molară în ioni CN^- și molară în ioni Cl^- se adaugă 1 ml soluție normală de $AgNO_3$; se demonstrează că în aceste condiții nu se poate forma un precipitat de AgCl.

Constanta de formare a ionului complex $[Ag(CN)_2]^-$ (constanta de stabilitate) este:

$$K = \frac{[[Ag(CN)_2]^-]}{[Ag^+]\cdot[CN^-]^2} = 1\cdot10^{21}$$

și produsul de solubilitate al AgCl este:

$$P_s = [Ag^+]\cdot[Cl^-] = 1{,}7\cdot10^{-10}$$

Deoarece $[CN^-] = 1$, raportul $\frac{[Ag^+]}{[[Ag(CN)_2]^-]} = 1\cdot10^{-21}$

Prin urmare, dacă toți ionii Ag^+ adăugați s-ar găsi în soluție, concentrația ionilor $[Ag(CN)_2]^-$ ar fi aproximativ 10^{-2} (deoarece aproape tot argintul prezent s-ar găsi sub formă de complex) și concentrația ionilor de argint ar fi $[Ag^+] = 10^{-2}\cdot10^{-21} = 10^{-23}$. Dacă $[Ag^+] = 10^{-23}$ și $[Cl^-] = 1$, produsul concentrațiilor acestor doi ioni ar fi: $[Ag^+]\cdot[Cl^-] = 10^{-23}$. Or, acest produs este mult mai mic decît produsul de solubilitate al clorurii de argint ($1{,}7\cdot10^{-10}$), așa încît soluția este departe de a fi saturată în AgCl și precipitarea nu va avea loc.

În tabelele I și II se indică concentrațiile ionice deduse din valorile constantelor de echilibru pentru reacțiile de formare a cîtorva complecși. În calcule trebuie să se ia unele precauții cînd se folosesc valorile constantelor de echilibru.

Astfel, pentru reacția:

$$Cu^{2+} + 4\ NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+}$$

s-ar putea să se considere:

$$K = \frac{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}]\cdot[NH_3]^4}$$

drept constantă de echilibru și să se deducă din ea că raportul:

$$\frac{[[Cu(NH_2)_4]^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

este proporțional cu concentrația în amoniac la puterea a 4-a. Acest raport nu este decît aproximativ adevărat, căci reacția este de fapt mai complicată.

Scanned with OKEN Scanner

În realitate, moleculele de amoniac se fixează pe ionul de cupru una după alta (în locul moleculelor de apă) și un calcul exact ar cere să se considere următoarele 4 echilibre succesive:

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+} + H_2O$$
$$[Cu(H_2O)_3NH_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + H_2O$$
$$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + H_2O$$
$$[Cu(H_2O)(NH_3)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2O$$

Din existența acestor complecși intermediari rezultă că formarea produsului final are loc într-un domeniu de concentrație a amonicaului mult mai întins decît acela la care ne-am aștepta. Dacă complexul s-ar forma într-un singur timp, variația de 1% pînă la 99% în concentrația de transformare ar necesita o creștere a concentrației amoniacului numai de 10 ori; cu toate acestea, experimental se constată că trebuie să se mărească de 10 000 de ori concentrația amoniacului pentru a produce transformarea, ceea ce se vede din examinarea variației de culoare a soluției.

Tabelul I

Concentrații de amoniac transformînd 50% din ionii metalici în complecși

Ion metalic	Ion complex	Concentrația de amoniac
Cu^+	$[Cu(NH_3)_2]^+$	$5 \cdot 10^{-6}$
Ag^+	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$2 \cdot 10^{-4}$
Zn^{2+}	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-3}$
Cd^{2+}	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-2}$
Hg^{2+}	$[Hg(NH_3)_2]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-9}$
	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$	$2 \cdot 10^{-1}$
Cu^{2+}	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Ni^{2+}	$[Ni(NH_3)_4]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-2}$
	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$5 \cdot 10^{-1}$
Co^{2+}	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$1 \cdot 10^{-1}$
	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$1 \cdot 10^{-6}$

Tabelul II

Concentrațiile ionice transformînd 50% din ionii metalici în complecși

Ion metalic	Ion complex	Concentrația ionică
Cu^+	$[Cu(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-8}$
Ag^+	$[Ag(CN)_2]^-$	$3 \cdot 10^{-11}$
	$[Ag(NO_2)_2]^-$	$4 \cdot 10^{-2}$
	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$3 \cdot 10^{-7}$
Zn^{2+}	$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cd^{2+}	$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-5}$
	$[CdI_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-2}$
Hg^{2+}	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-11}$
	$[HgCl_4]^{2-}$	$9 \cdot 10^{-5}$
	$[HgBr_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-6}$
	$[HgI_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-8}$
	$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$3 \cdot 10^{-6}$

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 3. **Influența unui exces de reactiv.** Dacă la o soluție conținînd ionul Fe^{3+} se adaugă o soluție conținînd ionul F^-, se formează ionul complex fluoro-feric $[FeF]^{2+}$. Acest ion, la fel ca majoritatea ionilor complecși, se disociază parțial în soluție:

$$[FeF]^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + F^-$$

și

$$K = \frac{[Fe^{3+}]\,[F^-]}{[[FeF]^{2+}]} \text{ de unde: } [Fe^{3+}] = \frac{[[FeF]^{2+}]}{[F^-]} \cdot K$$

Concentrația ionilor Fe^{3+} variază, evident, în funcție de valoarea constantei K și de cantitatea de ioni F^- adăugați. Cu cît complexul este mai stabil și, de asemenea, cu cît se adaugă mai mulți ioni F^- (în cele din urmă un exces de reactiv), cu atît concentrația ionilor Fe^{3+} este mai mică, ionul Fe^{3+} este disimulat din ce în ce mai mult. Însușirile ionului Fe^{3+} liber dispar puțin cîte puțin și punerea lui în evidență devine din ce în ce mai anevoioasă.

Această însușire este adesea folosită în analiză, spre a îndepărta din soluție un anumit ion.

Influența unui exces de reactiv se poate vedea și din exemplul următor:

La o soluție conținînd ionul Fe^{3+}, aproximativ 10^{-2} m, se adaugă un volum egal de soluție 10^{-2}m de tiocianat de amoniu; se formează complexul $[Fe(SCN)]^{2+}$ de culoare roșie, destul de puțin stabil:

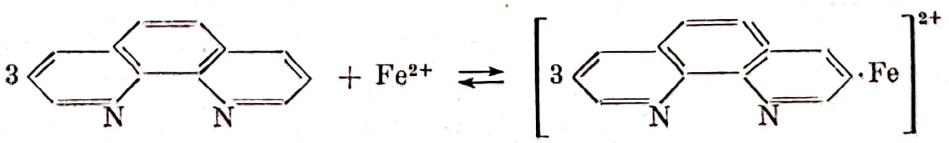
$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)]^{2+}$$

Concentrația complexului este indicată de intensitatea culorii roșii.

Dacă se adaugă în continuare soluție diluată de tiocianat (ioni SCN^-) și în cele din urmă un exces de reactiv, culoarea roșie se intensifică treptat, respectiv concentrația ionului $[Fe(SCN)]^{2+}$ crește.

Prin urmare, concentrația maximă în ion complex va fi cînd ionul SCN^- se va găsi în concentrația cea mai mare. De aci, modul de lucru: la o picătură din soluția de analizat se va adăuga o picătură dintr-o soluție saturată de tiocianat.

Exemplul 4. În alte cazuri, un exces de reactiv este fără influență. De exemplu, ortofenantrolina dă cu ionul Fe^{2+} un complex de culoare roșie:



și echilibrul este foarte mult deplasat spre dreapta.

Cînd se adaugă exact trei molecule ortofenantrolină pentru un ion Fe^{2+}, practic tot fierul se găsește sub formă de complex. Un exces de reactiv nu va avea deci nici un fel de influență, deoarece procesul chimic a luat sfîrșit o dată cu trecerea cantitativă a ionului Fe^{2+} în ortofenantrolină feroasă, care este un complex foarte stabil.

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul 1. Se consideră complexul fluoroferic $[FeF]^{2+}$, care se disociază în apă după schema:

$$[FeF]^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + F^- \quad (1)$$

Dacă la soluția complexului se adaugă un acid, vor dispărea din soluție ioni F^- și se va forma HF puțin disociat:

$$F^- + H^+ \rightleftarrows HF \quad (2)$$

Ca urmare, echilibrul (1) se va deplasa spre dreapta, adică alți ioni complecși se vor disocia și în soluție vor apărea noi ioni Fe^{3+}.

Dacă, în paralel, se consideră o soluție de HF la care se adaugă ioni Fe^{3+}, din această soluție vor dispărea ioni F^- cu formare de complex $[FeF]^{2+}$; echilibrul (2) se va deplasa spre stînga (la adăugare de ioni Fe^{3+}, echilibrul (1) se deplasează de asemenea spre stînga). Deci, HF se va disocia și în soluție vor apărea ioni H^+.

Dacă se scrie echilibrul global:

$$[FeF]^{2+} + H^+ \rightleftarrows Fe^{3+} + HF$$

se vede că ionul complex $[FeF]^{2+}$ va fi distrus în mediu acid și că HF se va disocia la adăugare de ioni Fe^{3+}.

Exemplul 2. Se consideră o soluție diluată a unei sări de cupru la care se adaugă puțin NH_3.

Dacă soluția este acidă, ionii H^+ dispar cu formare de ioni NH_4^+ și în soluție ia naștere amestecul-tampon NH_4^+/NH_3 cu pH $\sim$ 9. În aceste condiții, ionii complecși ammino-cuprici $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, de culoare albastră intens, sînt stabili.

Invers, adăugarea de acid va duce la distrugerea acestor complecși și coloratia albastră dispare cînd pH revine la valoarea corespunzătoare unei soluții destul de acide.

Influența constantei de disociere a acidului K_a. În general, complecșii încep a fi distruși la o valoare a pH egală cu valoarea constantei K_a.

Pentru complecșii carbonici (cu $K_1 = 10^{-10}$), sulfhidrici (cu $K_1 = 10^{-13}$), fosforici (cu $K_1 = 10^{-12}$) etc., distrugerea acestora începe deja în mediul alcalin.

Complecșii care conțin ionii Cl^-, I^-, SCN^- nu sînt influențați de variațiile de pH.

Influența constantei de instabilitate. Stabilitatea inițială a complecșilor influențează rezultatul final. Complecșii inițiali, puțin stabili, sînt distruși cu ușurință către mediul acid; așa este cazul cu complecșii carbonici CO_3^{2-}, sulfhidrici S^{2-}, amminați NH_3.

Distrugerea complecșilor foarte stabili $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Ag(CN)_2]^-$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ este neînsemnată chiar în mediul cu pH = 0.

COMPLECȘI INTERNI

Noțiunea de complex intern a fost introdusă în chimie de Ley și Bruni, însă inițiativa folosirii complecșilor interni în chimia analitică aparține chimiștilor ruși M.A. Ilinski și în special L.A. Ciugaev. Este interesant de arătat că lucrarea lui Ilinski cu privire la determinarea cantitativă a cobaltului cu ajutorul α-nitrozo-β-naftolului a fost efectuată cu mult înainte de apariția noțiunii de complex intern.

Scanned with OKEN Scanner

Lucrările lui Ciugaev referitoare la studiul combinațiilor unei serii de cationi cu imide organice și cu α-dioxime au jucat un rol deosebit, atît în dezvoltarea chimiei complecșilor interni, cît și în general în dezvoltarea teoriei combinațiilor complexe.

Trebuie subliniată regula lui Ciugaev, după care stabilitatea complecșilor crește, dacă se formează cicluri penta- sau hexaatomice.

Complecșii interni iau naștere prin acțiunea reactivilor organici asupra cationilor anorganici.

La formarea complecșilor interni se stabilesc legături între cation și atomi diferiți din molecula organică a reactivului; cationul se leagă, în același timp, prin valența principală și într-o legătură coordinativă.

În unele cazuri, cationul se leagă de adenzi numai prin legături coordinative.

Se pot da numeroase exemple de grupe funcționale care se cuplează cu cationul generator de complex prin valențe principale (cu substituirea hidrogenului): grupa carboxil (—COOH), oxidrilul fenolic sau enolic (—OH), grupa oximă(=N—OH), grupa sulfonică (—SO_3H), în unele cazuri și grupa amină primară (—NH_2) și grupa amină secundară (>NH), grupa —SH.

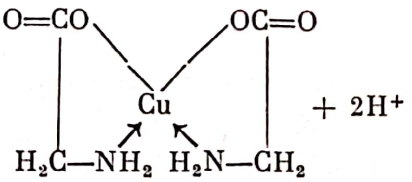
Dintre grupele funcționale care se cuplează cu cationul generator de complex prin legături coordinative (fără substituire de hidrogen) se menționează următoarele: grupa amină primară (—NH_2), grupa amină secundară (>NH), grupa amină terțiară (—N—), grupa amină terțiară dintr-un ciclu

\N/, grupa carbonil (=CO), grupa tioeter (—S—) etc.

În toate aceste cazuri se formează inele și cationul devine atomul central al complexului intern rezultat. Menționăm în primul rînd glicocolatul de cupru, care este un exemplu clasic de complex intern.

Acest complex intern se formează din ionul Cu^{2+} și două molecule de acid aminoacetic (glicocol), cu substituirea hidrogenului din funcția carboxil, legătura coordinativă făcîndu-se cu azotul din funcția amină primară:

$$Cu^{2+} + 2H_2N - CH_2 - COOH =$$



Se vede că cele două grupe identice ale moleculelor organice cuprind între ele cationul metalic, formînd două inele. Ionul Cu^{2+}, care formează combinația complexă, este astfel atras în interiorul moleculei și de aci vine denumirea de *complecși interni* care se dă combinațiilor de acest fel.

Atomul de azot este *donorul*, adică atomul prin al cărui dublet de electroni ia naștere legătura coordinativă, iar atomul central este *acceptorul*, căci el se leagă în complex prin dubletul de electroni al donorului.

După cum s-a arătat, legătura coordinativă este reprezentată printr-o săgeată îndreptată de la donor spre acceptor.

Ținînd seamă de marea diversitate a combinațiilor organice cu funcții mixte, care conțin grupe din categoria celor enumerate mai sus sau grupe înrudite cu acestea; avînd în vedere și faptul că majoritatea ionilor care nu posedă configurația de gaz inert au o tendință pronunțată de a forma

Scanned with OKEN Scanner

complecşi, este uşor de înţeles că numărul complecşilor interni este foarte mare.

Este de observat, însă, că există anumiţi factori care limitează într-o oarecare măsură această diversitate. În această privinţă, deosebit de importantă este regula lui Ciugaev menţionată mai sus, care determină stabilitatea ciclurilor. Sistemelor ciclice, care caracterizează complecşii interni, li se aplică perfect regula lui Ciugaev. Stabilitatea cea mai mare o au ciclurile penta- şi hexaatomice.

Ciclurile tetraatomice sînt de regulă mai puţin stabile, iar ciclurile triatomice sînt nestabile.

Un alt factor important, care limitează întrucîtva diversitatea complecşilor interni este existenţa unei oarecare specificităţi a afinităţii reziduale a ionilor metalici generatori de complecşi faţă de diferite grupe, care pot deveni grupe coordinative. Faptul acesta prezintă o importanţă deosebită din punct de vedere al folosirii complecşilor interni în chimia analitică.

După Ley, complecşii interni trebuie împărţiţi în două grupe: complecşi interni de „ordinul întîi“: complecşii interni neelectroliţi (grupa I), şi complecşi interni „de ordin superior“: combinaţii care au un cation sau anion complex intern, respectiv săruri în al căror anion sau cation atomul central este legat de diferite părţi ale aceleiaşi grupe coordinative, atît prin valenţă principală, cît şi prin legătură coordinativă (grupa a II-a). Dintre complecşii interni de ordin superior fac parte, de exemplu, trioxalocromiaţii de tipul $Me_3[Cr(C_2O_4)_3]$. Aceste combinaţii se consideră că fac parte din categoria complecşilor interni, deoarece fiecare ion oxalat este legat de atomul central de crom, atît prin valenţă principală, cît şi prin legătură coordinativă.

Pentru combinaţiile care conţin grupări ciclice s-a propus denumirea de „combinaţii chelate“ care, fiind mai cuprinzătoare, este de preferat denumirii de „complecşi interni“.

Complecşii interni de ordin superior se deosebesc prin proprietăţile lor de complecşii interni de ordinul întîi.

La aceştia lipsesc tocmai însuşirile cele mai preţioase, din punct de vedere analitic, pe care le posedă complecşii interni neelectroliţi. Aceştia din urmă sînt în general *greu solubili în apă* (în schimb, mulţi dintre ei se dizolvă în dizolvanţi organici nepolari, ceea ce nu este caracteristic pentru săruri), ei prezintă un *grad redus de disociere secundară*, cu punerea în libertate a ionilor metalici respectivi şi au uneori *o culoare net diferită* de aceea a sărurilor obişnuite ale metalului respectiv. În plus, mulţi dintre ei *se volatilizează fără descompunere*.

Tocmai aceste proprietăţi sînt caracteristice complecşilor interni „de ordinul întîi“ şi nu sînt caracteristice complecşilor interni „de ordin superior“.

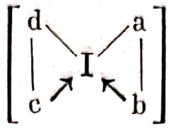
Este remarcat şi faptul că într-o serie de combinaţii care fac parte din ultima grupă (de exemplu la trioxalaţii sau dioxalaţii diferitelor metale) nu se constată nici o diferenţă între însuşirile grupelor legate prin valenţă principală, de cele cu legătură coordinativă.

Pe baza celor mai sus arătate, se poate trage concluzia că este mai util să se considere complecşii interni ca fiind un caz particular al combinaţiilor *chelate* şi să se păstreze această denumire numai pentru complecşii interni de ordinul întîi, adică numai pentru neelectroliţi.

Noţiunea de complex intern astfel delimitată permite să se stabilească cu uşurinţă, pe baza teoriei coordinaţiei, relaţia dintre sarcina ionului

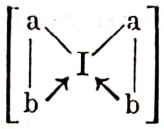
Scanned with OKEN Scanner

central și numărul lui de coordinație, precum și compoziția complecșilor interni derivați de la acest ion. De exemplu, dacă sarcina ionului central este +2 și numărul de coordinație 4, complecșii interni trebuie să conțină două grupe legate prin valența principală și două grupe legate coordinativ. În cazul combinațiilor care conțin numai grupări ciclice, formula generală a complecșilor interni corespunzători va fi:



în care I este ionul central, $\overset{a}{|}\underset{b}{}$ și $\overset{d}{|}\underset{c}{}$ sînt grupări ciclice, grupele *a* și *d* fiind legate de ionul central prin valență principală, iar grupele *b* și *c* prin legătură coordinativă.

Dacă este vorba de grupări ciclice identice, formula devine:



Dacă sarcina ionului central este +3 și numărul lui de coordinație este 6, atunci complexul intern trebuie să conțină trei legături prin valență principală și trei legături coordinative. Formula generală a complexului intern, care nu conține nici o grupă cu capacitate coordinativă egală cu unitatea, are aspectul celui din fig. 27.

Dacă cei trei substituenți sînt identici, formula devine ca aceea din fig. 28.

Se poate raționa în mod asemănător cînd se studiază compoziția complecșilor interni derivînd de la orice ion central, cu singura condiție: să se cunoască sarcina electrică a acestuia și numărul lui de coordinație.

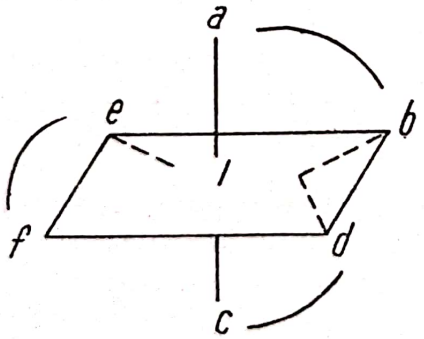


Fig. 27. — Formula generală a complexului intern fără grupă cu capacitate coordinativă = 1.

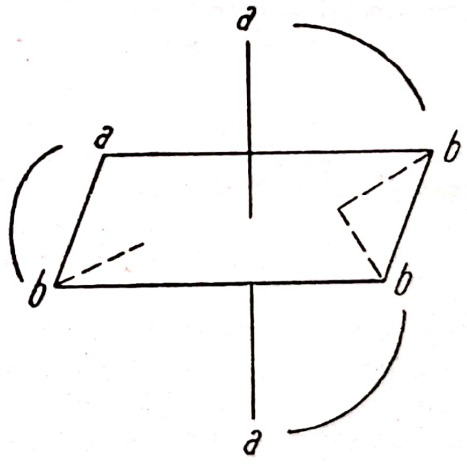


Fig. 28. — Formula generală a complexului intern cînd cei 3 substituenți sînt identici.

Glicocolatul de cupru, menționat la începutul capitolului, cu studiul căruia a început de fapt chimia complecșilor interni, este o substanță cristalină, de culoare albastră, care amintește pe aceea a amoniacatului de cupru. Acest complex intern este o combinație monomoleculară, fiind practic

Scanned with OKEN Scanner

un neelectrolit, și se obține cu ușurință încălzind hidroxidul cupric cu o soluție apoasă de glicocol.

În general, sub acțiunea unor anumiți factori chimici asupra combinațiilor cu structură ciclică, se poate obține ruperea ciclurilor. O deschidere de ciclu se poate realiza mai ușor sau mai greu, în funcție de stabilitatea legăturii dintre ionul central și grupele coordinate. De exemplu, la $CuGl_2$ (glicocolatul de cupru), ciclurile se deschid chiar la temperatura obișnuită, sub acțiunea acizilor minerali.

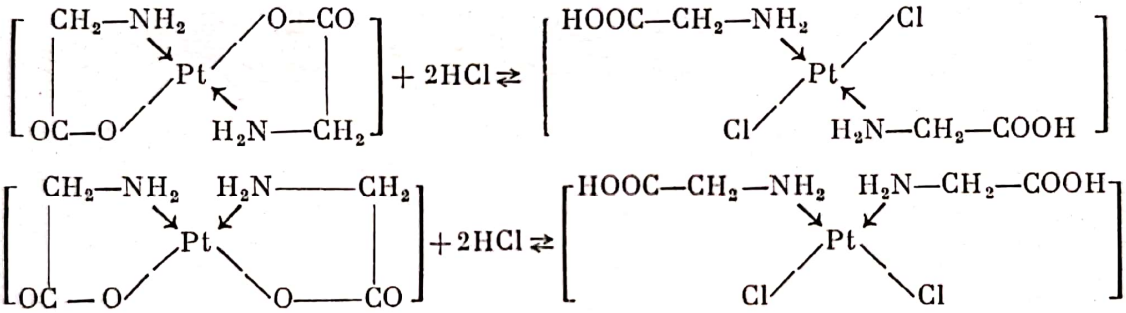
Reacția are loc conform ecuației:

$$CuGl_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2GlH$$

În acest caz, se desface atît legătura ionului de cupru cu restul carboxilic, cît și legătura cu grupa $-NH_2$.

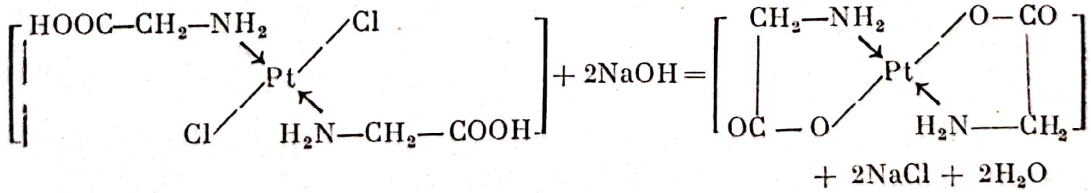
În alte cazuri, legăturile sînt mai stabile decît la complecșii cuprului, ca de exemplu la complecșii platinei (legătura Pt — N este deosebit de stabilă).

Din această cauză, la tratarea glicocolaților de platină bivalentă cu HCl concentrat, la cald, ciclul se deschide numai în punctul cel mai slab, adică la legătura platinei cu restul carboxilic. Acțiunea HCl asupra izomerilor de tipul $PtGl_2$ se poate reprezenta astfel:



În urma acestor reacții, complecșii interni se transformă în complecși obișnuiți, în care molecula de $GlH(H_2N-CH_2-COOH)$ este legată de platină într-un singur punct (prin atomul de azot).

Combinațiile de tipul $[Pt(H_2N-CH_2-COOH)_2Cl_2]$ sînt adevărați acizi, deoarece atomii de hidrogen ai grupelor carboxilice se separă sub formă de ioni și ei pot fi titrați cu hidroxizi alcalini; imediat după neutralizare se produce reînchiderea ciclurilor, conform ecuației:



Aceste reacții prezintă importanță, căci ele arată că pot să existe serii de tranziție de la complecșii interni la complecșii obișnuiți. Astfel de serii de tranziție trebuie să existe, deoarece glicocolul poate intra în compoziția complexului, atît ca radical H_2N-CH_2-COO legat ciclic (prin două legături) cît și ca radical H_2N-CH_2-COO legat numai prin azot și, în sfîrșit, ca moleculă H_2N-CH_2-COOH coordinată de asemenea prin

intermediul azotului (după A.A. Grinberg: Introducere în chimia combinațiilor complexe, traducere din l. rusă, Ed. Tehnică, 1957).

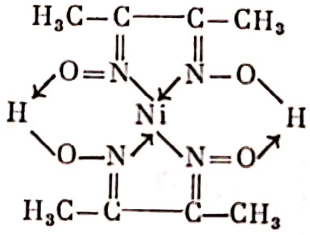
Dintre reactivii organici care permit obținerea de complecși interni și care își găsesc o largă întrebuințare în chimia analitică, trebuie amintită în primul rînd α-dimetil-glioxima, folosită de Ciugaev, în 1905, pentru punerea în evidență a nichelului.

Acest reactiv precipită ionul Ni^{2+} sub formă de nichel-dimetil-glioximă, complex intern tipic, de culoare roșie (reacția se execută în mediu amoniacal, pentru a lega acidul mineral pus în libertate):

$$2\ \begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ CH_3-C=NOH \end{matrix} + NiCl_2 \rightleftarrows NiD_2H_2 + 2HCl$$

După cum se vede, la formarea acestui complex intern iau parte două molecule de dimetilglioximă, ionul Ni^{2+} devenind atomul central al complexului. Cationul se unește cu azotul din două funcții oximă prin valență principală (cu substituirea hidrogenului); cu azotul din alte două funcții oximă cationul se leagă coordinativ (fără substituirea hidrogenului). Prin dispariția atomilor de hidrogen din primele două funcții oximă, se creează și două legături coordinative care unesc atomii de oxigen ai respectivelor funcții cu atomii de hidrogen ai celorlalte două funcții oximă.

Deci, structura complexului intern nichel-dimetil-glioximă este:



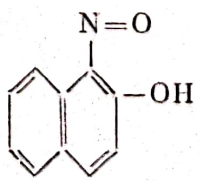
Această formulă, puțin diferită de cea indicată de către Ciugaev, a fost propusă de Brady; ea este uneori criticată din cauza pentavalenței a doi atomi de azot, dar ea explică foarte bine de ce la glioxime nu există izomerie geometrică, legată de poziția grupelor NOH și NO una față de alta. Formula de mai sus explică, totodată, de ce în glioxime grupa OH nu dă reacțiile ei obișnuite, caracteristice; de exemplu nu pune în libertate metan sub acțiunea iodurii de metil-magneziu etc.

Reacția cu dimetilglioxima este extrem de sensibilă; ea poate pune în evidență o parte nichel la 400 000 de părți apă. Ea se aplică cu foarte bune rezultate și la determinarea cantitativă a nichelului.

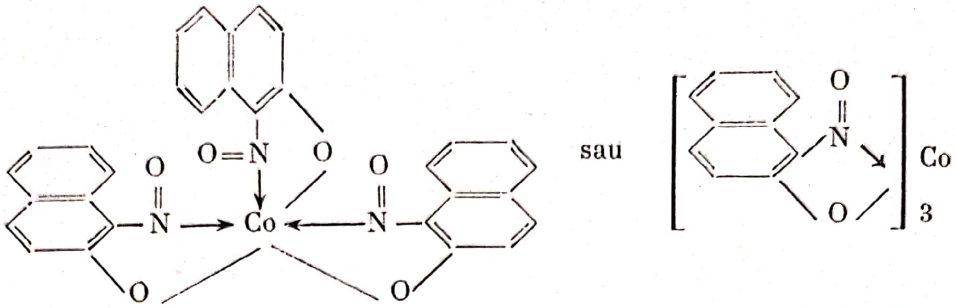
Ciugaev a mai arătat că α-dioximele nu sînt numai reactivii specifici ai nichelului, ci și ai paladiului și fierului bivalent.

În continuare, se descriu reactivii organici întrebuințați mai mult în practica analitică pentru a obține complecși interni.

α-nitrozo-β-naftolul (reactivul Ilinski)



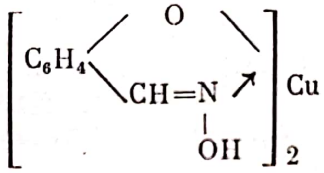
Acest reactiv formează cu ionul Co^{3+} un precipitat brun-roşcat, greu solubil. Ionul Co^{3+} substituie hidrogenul din grupa —OH şi se leagă coordinativ cu azotul grupei —NO:



Ionii Cu^{2+}, Pd^{2+}, Fe^{3+} reacţionează la fel cu reactivul Ilinski.

Pentru identificarea unei cantităţi mici de cobalt, reacţia se poate executa cu o soluţie alcalină de reactiv prin metoda în picătură.

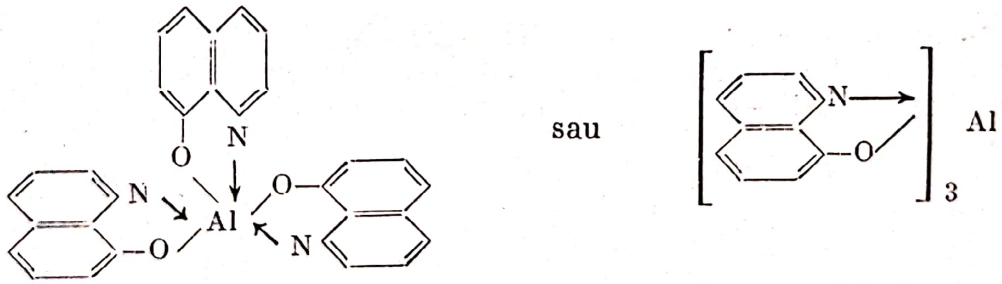
Salicilaldoxima precipită ionul Cu^{2+} din soluţie acetică (precipitat verde-gălbui). Ionul Cu^{2+} substituie hidrogenul din grupa —OH fenolică, de oxigenul căreia se leagă prin valenţa principală, iar cu azotul funcţiei oximă (=NOH) se leagă coordinativ:



Complexul este practic insolubil în acizi (deosebire de alţi cationi).

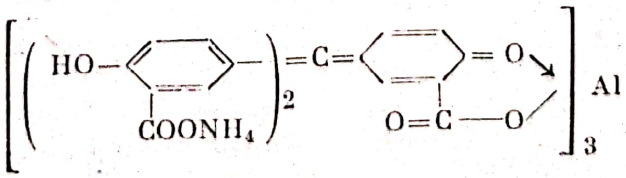
8-*oxichinolina* (oxina) formează cu ionul Al^{3+} în soluţie acetică, un precipitat galben-verzui de oxinat de aluminiu, solubil în acizi.

Ionul Al^{3+} substituie hidrogenul din grupa —OH, legîndu-se în acelaşi timp coordinativ cu N:



8-oxi-chinolina formează combinaţii greu solubile cu diferiţi cationi, dar în unele cazuri ea permite să se efectueze separări în bune condiţii, dacă se reglează pH al mediului de reacţie. Reacţia prezintă importanţă deosebită pentru determinarea cantitativă a aluminiului (soluţie acetică tamponată cu CH_3COONa, la pH $\sim$ 5).

Aurintricarbonatul de amoniu (aluminona) formează cu aluminiul un complex intern a cărui structură posibilă este:

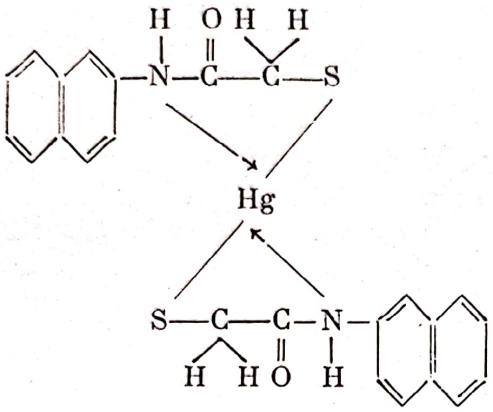


Scanned with OKEN Scanner

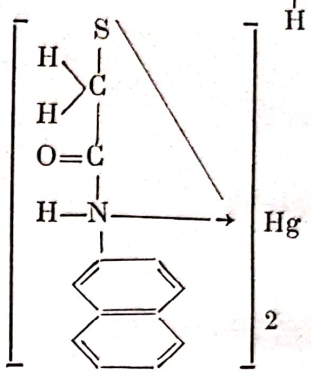
Cationul substituie o grupă $-NH_4$ și se leagă coordinativ de gruparea chinoidă.

Reacția este foarte sensibilă și poate fi folosită ca reacție de control la precipitarea aluminiului sub formă de hidroxid.

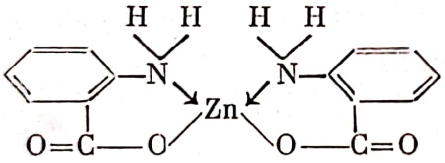
β-aminonaftalida acidului tioglicolic (tionalida) precipită toți cationii din grupa H_2S dar, spre deosebire de sulfurile acestei grupe, precipitatele formate cu tionalida sînt în general lipsite de impurități; cationul substituie hidrogenul din grupa $-SH$ și se leagă coordinativ cu azotul grupei $-\overset{|}{N}H-$



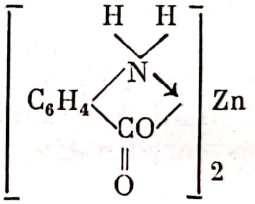
sau



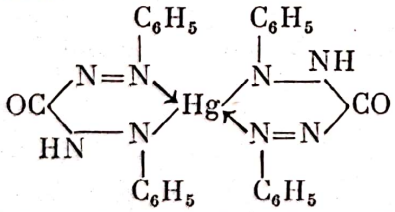
Acidul antranilic (acidul ortoaminobenzoic) formează complecși interni greu solubili cu ionii Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} ș.a. La formarea acestora, cationul substituie hidrogenul din grupa — COOH și se leagă coordinativ cu azotul grupei — NH_2:



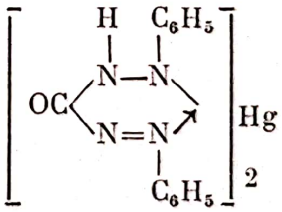
sau



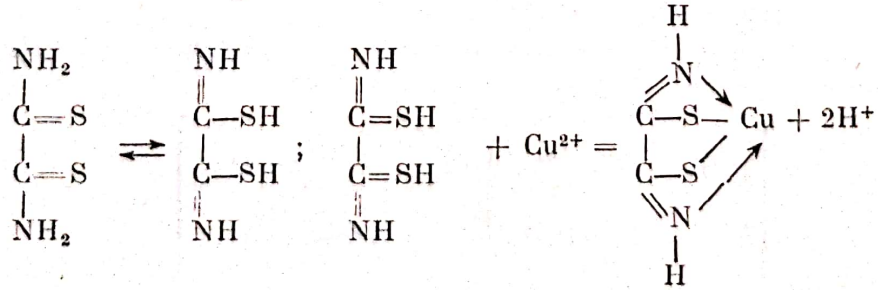
Difenilcarbazona. $C_6H_5—NH—NH—CO—N=N—C_6H_5$ formează cu ionii Hg^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, Cr^{3+} produși colorați diferit; cationul substituie hidrogenul într-o grupă — NH — și se leagă coordinativ cu atomul de azot cel mai apropiat.



sau

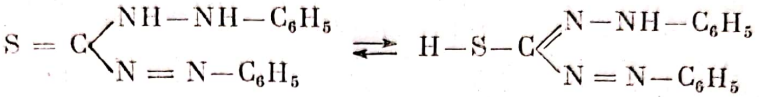


Diamida acidului tiooxalic (acidul rubeanic) suferă o tautomerizare, în soluție cele două forme găsindu-se în echilibru:



Acest reactiv se folosește pentru ionul Cu^{2+} cu care dă un precipitat verde-negru; cu ionul Ni^{2+} dă un precipitat violet închis și cu ionul Co^{2+} dă un precipitat galben-brun. La formarea complecșilor interni, cationul substituie hidrogenii din grupele — SH și se leagă coordinativ cu cei doi atomi de azot. În anumite condiții de lucru se obțin precipitate greu solubile și cu ionii Ag^+, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}.

Difeniltiocarbazona (ditizona) are tendința de a suferi o transformare de structură (tautomerizare), cele două forme găsindu-se în echilibru în soluție:



Acest reactiv este foarte sensibil și formează ditizonați greu solubili cu o serie de cationi din grupele H_2S și $(NH_4)_2S$. Dacă se aduce pH la anumite valori în mediul de reacție, dacă se maschează unii dintre ioni și dacă se schimbă și alte condiții de lucru, ditizona poate fi folosită ca reactiv specific.

Alți reactivi organici mai importanți sînt:

Difenilcarbazida. Formează produși colorați diferit cu ionii Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}.

Cuprona (α-benzoinoxima). Se folosește pentru identificarea ionului Cu^{2+}, cu care dă un precipitat verde, în mediu amoniacal.

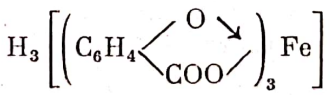
Cupferona (nitrozofenilhidroxilamina). Se întrebuințează pentru precipitarea ionilor Cu^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{4+} etc. la valori de pH diferite.

Acidul chinaldinic (acid chinolin-carbonic). Formează combinații greu solubile cu ionii Hg^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}.

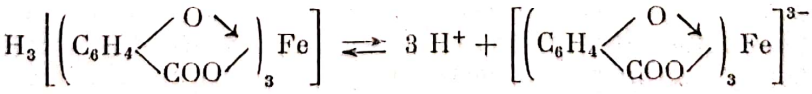
*

Complecșii interni descriși mai sus sînt neelectroliți. Se cunosc și complecși interni electroliți, solubili, care se disociază în apă, punînd în libertate ionii complecși respectivi.

Se dă ca exemplu acidul ferisalicilic, care se formează prin acțiunea acidului salicilic asupra ionului Fe^{3+}, în mediu puternic acid. În acest caz, cationul substituie hidrogenul funcției —COOH și se leagă coordinativ cu oxigenul grupei —OH:



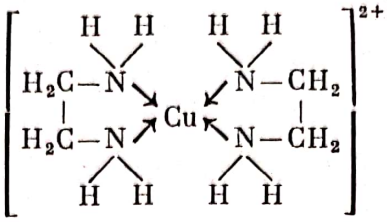
Acidul ferisalicilic este un acid complex intern; el este solubil și se disociază la fel ca acizii obișnuiți:



Se cunoaște și o a treia categorie de complecși interni; aceia în care cationul se leagă numai prin legături coordinative. Ei sînt solubili în apă și se disociază punînd în libertate ionii complecși respectivi.

De exemplu, ionul Cu^{2+} complexează două molecule de etilendiamină $H_2N - CH_2 - CH_2 - NH_2$ (pentru simplificarea = *en*), stabilindu-se legă-

turi coordinative între cation și atomii de azot din grupele — NH_2; se formează ionul complex etilendiaminocupric de culoare violetă:



sau, mai simplu:

$$[Cu(en)_2]^{2+}$$

Toți complecșii interni descriși își găsesc întrebuințarea în practica analitică, dar cei mai prețuiți sînt complecșii interni greu solubili.

AUTOCOMPLECȘI

Metodele descrise anterior au dus la concluzia că unii derivați salini, socotiți săruri simple, sînt adevărați complecși, în care cel puțin o parte din ioni sînt disimulați. Aceste combinații se consideră *autocomplecși*. Din această categorie de combinații complexe fac parte numeroase halogenuri, cum sînt de exemplu cele de Cu^{II} și Hg^{II}.

Astfel, clorura și bromura cuprului bivalent sînt respectiv de culoare brună și negricioasă în stare solidă, iar soluțiile lor concentrate posedă aceeași culoare; cînd soluțiile se diluează, culoarea virează în verde, apoi în albastru (culoarea ionului Cu^{2+} hidratat).

În adevăr, sărurile anhidre sînt autocomplecși nestabili: $Cu[CuX_4]$ sau $Cu[CuX_3]$.

Iodura de cadmiu CdJ_2, în soluție concentrată, se comportă la fel ca un autocomplex nestabil $Cd[CdJ_4]$[1], care este un conductor electric slab ca și $Hg[HgCl_4]$ (P. Pascal).

B.V. Nekrasov arată că halogenurile cadmiului formează autocomplecși, care micșorează foarte mult concentrația ionilor Cd^{2+} și că acești autocomplecși se formează chiar în soluții foarte diluate. Astfel, la o concentrație totală de cadmiu egală cu 0,01 m, soluțiile halogenurilor au următoarea compoziție ionică (%):

X (halogen)	Cd^{2+}	CdX^+	CdX_2	$[CdX_3]^-$	$[CdX_4]^{2-}$
Cl	41,0	56,0	3,9	0,05	0,002
Br	32,8	60,5	6,5	0,16	0,007
J	23,1	66,5	6,9	0,45	0,02

Tendința halogenurilor cadmiului de a forma autocomplecși s-a constatat prin măsurători de greutăți moleculare, în soluție.

Este locul să reamintim că zincul, cadmiul și mercurul formează ioni cu 18 electroni în stratul exterior, care posedă însușiri polarizante mult mai pronunțate decît ionii altor metale. Pe de altă parte, energia de formare a ionilor Zn^{2+}, Cd^{2+} și Hg^{2+} în stare gazoasă este relativ foarte mare.

[1] $CdJ_2 + CdJ_2 = Cd[CdJ_4]$

Scanned with OKEN Scanner

Creşterea acestei valori în seria Zn < Cd < Hg explică de ce, în cadrul acestei subgrupe a sistemului periodic, mercurul (urmat de cadmiu) are cea mai pronunţată tendinţă de a forma legături covalente şi, după unii autori, ar putea să explice şi tendinţa mercurului şi cadmiului de a forma autocomplecşi.

Oxalatul feric $Fe_2(C_2O_4)_3$ este în realitate un autocomplex; soluţiile lui sînt galben-verzui, abia deplasează iodul din iodurile alcaline, electroliza transportă fier la anod şi, de aceea, se cuvine să i se atribuie formula $Fe[Fe(C_2O_4)_3]$.

Tot aşa ar trebui considerate fluorurile şi pirofosfaţii fierului trivalent: $Fe[FeF_6]$ şi $Fe_2[Fe_2(P_2O_7)_3]$ de culoare roz deschis

Uneori caracterul de autocomplex permite explicarea valenţelor aparent excepţionale şi absenţa paramagnetismului ce ar trebui să rezulte; este cazul sărurilor de indiu pseudobivalent InX_2, care sînt în realitate săruri ale indiului monovalent derivate dintr-un complex halogenat al indiului trivalent:

$$2\ InX_2 \equiv In^{I}[In^{III}X_4]$$

La fel pentru clorura de taliu pseudobivalent:

$$2\ TlCl_2 \equiv Tl^{I}[Tl^{III}Cl_4]$$

şi pentru clorura de taliu pseudosescvivalent:

$$2\ Tl_2Cl_3 \equiv Tl^{I}[Tl^{III}Cl_6]$$

Autocomplecşii pot rezulta uneori prin deshidratarea anumitor săruri normale sau din săruri al căror caracter complex se reduce la disimularea incompletă a moleculelor de apă de către cation; este cazul sărurilor de Co^{II}.

În adevăr, se cunosc mai mulţi hidraţi (în sensul vechi al cuvîntului) ai clorurii cobaltoase: $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ roz, $CoCl_2, 4H_2O$ roz-violaceu, $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ violet.

Soluţia acestor săruri este roz şi virează în albastru sub acţiunea căldurii, prin adăugarea de ioni Cl^- aduşi de anumite cloruri sau de acidul clorhidric; acest acid permite să se obţină un compus definit de formulă $CoCl_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, din care derivă săruri cu aceeaşi culoare, în care hidrogenul poate fi înlocuit printr-un metal alcalin.

S-a arătat că culoarea albastră este caracteristică pentru un anion de tipul $[Cu^{II}Cl_3(H_2O)_3]^-$ sau $[Co^{II}Cl_6]^{4-}$ (Duval, 1935).

Atunci se poate spune că:

Sarea roz, cu 6 H_2O, este diclorura hexaacvocobaltoasă $[Co(H_2O)_6]Cl_2$.

Sarea roz-violacee, cu $4H_2O$, este complexul cobalto-hexacloro-hexaacvocobaltos $[Co(H_2O)_6]_2[CoCl_6]$.

Sarea violetă, cu $2H_2O$, este complexul cobalto-triacvotriclorocobaltos $Co[Co(H_2O)_3Cl_3]_2$, combinaţia $CoCl_2 \cdot HCl \cdot 3H_2O$, menţionată mai sus, fiind acidul acestui din urmă complex.

S-ar putea cita alte numeroase exemple de autocomplecşi, dar considerăm că datele de mai sus sînt suficiente pentru scopurile urmărite de acest manual.

Scanned with OKEN Scanner

REACȚII DE OXIDOREDUCERE

Reacțiile chimice anorganice pot fi împărțite în două mari categorii:
— reacții care au loc fără schimbare de valență;
— reacții care au loc cu schimbare de valență.

Reacțiile de tipul al doilea se numesc reacții de oxidare-reducere și se produc cu schimbarea valenței elementelor care reacționează.

După cum se știe, oxigenul și hidrogenul provoacă două serii de reacții chimice: reacții de oxidare și reacții de reducere; oxigenul este funcția oxidantă și hidrogenul este funcția reducătoare (cu excepțiile arătate în alt loc).

Combinarea elementelor cu oxigenul este un fenomen de oxidare și produșii care rezultă sînt oxizii:

$$2\ Cu + O_2 = 2\ CuO; \qquad S + O_2 = SO_2 \quad \text{etc.}$$

Fenomenul invers oxidării este reducerea. De exemplu, are loc o reducere cînd hidrogenul se unește cu oxigenul diferitelor substanțe pentru a forma apă:

$$CuO + H_2 = H_2O + Cu$$

$$Fe_2O_3 + 3\ H_2 = 3\ H_2O + 2\ Fe$$

Deci, are loc o oxidare atunci cînd o substanță primește oxigen și o reducere cînd o substanță cedează oxigen.

La început, oxidarea și reducerea exprimau numai primirea și cedarea oxigenului, așa cum s-a arătat. Curînd după aceea oxidarea și reducerea au căpătat o semnificație mai largă, adică s-a numit oxidare nu numai procesul de combinare cu oxigenul, ci și procesul de scoatere a hidrogenului dintr-o substanță, deoarece scoaterea hidrogenului se produce de cele mai multe ori sub acțiunea oxigenului; de exemplu, transformarea hidrogenului sulfurat în sulf elementar și apă sub acțiunea oxigenului din aer:

$$2\ H_2S + O_2 = 2\ S + 2\ H_2O$$

Tot așa, s-a numit reducere nu numai procesul de cedare a oxigenului, ci și cel de combinare cu hidrogenul; de exemplu, transformarea clorurii ferice în clorură feroasă sub acțiunea hidrogenului elementar:

$$2\ FeCl_3 + H_2 = 2\ FeCl_2 + 2\ HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Mai tîrziu, aceste noțiuni s-au lărgit și mai mult, și s-au numit procese de oxidare și reducere multe reacții care se aseamănă în principiu cu reacțiile tipice de oxidare și reducere.

De exemplu, s-a numit oxidare arderea metalelor în clor sau brom; de asemenea, s-a numit oxidare, în general, fixarea de metaloizi:

$$2\ Al + 3\ Br_2 = 2\ AlBr_3$$

$$2\ FeCl_2 + Cl_2 = 2\ FeCl_3,$$

iar transformarea inversă a $AlBr_3$ în aluminiu metalic (de exemplu sub acțiunea sodiului metalic) sau a $FeCl_3$ în $FeCl_2$ (de exemplu sub acțiunea zincului metalic) s-a numit reducere.

$$AlBr_3 + 3\ Na = Al + 3\ NaBr$$

$$2\ FeCl_3 + Zn = ZnCl_2 + 2\ FeCl_2$$

În felul acesta, noțiunile „oxidare" și „reducere" au căpătat un conținut nou.

Teoria electronică a structurii materiei a dat acestor două noțiuni sensul lor exact (spunem „exact", ținînd seama de stadiul actual al cunoștințelor noastre).

Se consideră, ca exemplu, reacția care are loc între clorul elementar și acidul iodhidric în soluție:

$$2\ HJ + Cl_2 = 2\ HCl + J_2$$

În această reacție, HJ este oxidat la iod elementar J_2 și, în același timp, clorul elementar Cl_2 este redus la HCl.

Ecuația chimică scrisă ionic este:

$$2\ (H^+ + J^-) + Cl_2 = 2\ (H^+ + Cl^-) + J_2$$

sau, mai simplu:

$$2\ J^- + Cl_2 = 2\ Cl^- + J_2$$

Această ecuație arată că ionul de iod cedează sarcina sa negativă (electronul) atomului de clor și trece în stare neutră (neîncărcată), în timp ce clorul elementar (la început neîncărcat) trece în stare de ion cu sarcină negativă. Cu alte cuvinte, oxidarea iodului înseamnă că ionul de iod a cedat o sarcină negativă, iar reducerea că atomul de clor a primit o sarcină negativă.

În acest caz, oxidarea și reducerea se traduc printr-o schimbare de sarcini și se poate formula definiția:

Oxidare înseamnă scăderea sarcinilor negative sau creșterea sarcinilor pozitive; *reducere* înseamnă creșterea sarcinilor negative sau scăderea sarcinilor pozitive[1].

Prin această definiție domeniul reacțiilor de oxidare și reducere se lărgește mult, cuprinzînd și fenomenele care se produc fără intervenția oxigenului sau hidrogenului. Se ajunge astfel la *o definiție electrochimică a oxidării și reducerii.*

---

[1] Se întrebuințează astăzi termenii: deelectronizare și electronizare (Franklin). Oxidarea este o deelectronizare. Reducerea este o electronizare.

Scanned with OKEN Scanner

Această definiţie apare şi mai clară, dacă se consideră următoarele exemple:

— Prin acţiunea clorului elementar asupra clorurii feroase, aceasta este oxidată la clorură ferică după schema:

$$2\ FeCl_2 + Cl_2 = 2\ FeCl_3$$

În acest caz, ionul feros (cu două sarcini pozitive) cedează un electron atomului de clor şi trece în ion feric (cu trei sarcini pozitive), ceea ce se vede mai bine dacă se scrie ecuaţia ionic:

$$2\ (Fe^{2+} + 2\ Cl^-) + Cl_2 = 2\ (Fe^{3+} + 3\ Cl^-)$$

sau, mai simplu:

$$2\ Fe^{2+} + Cl_2 = 2\ Fe^{3+} + 2\ Cl^-$$

Prin urmare, încărcarea ionului Fe^{2+} a crescut cu o sarcină pozitivă prin cedarea unei sarcini negative.

Lucrurile se petrec invers în reacţia dintre KJ şi $FeCl_3$ în soluţie:

$$2\ FeCl_3 + 2\ KJ = 2\ FeCl_2 + 2\ KCl + J_2$$

În acest caz, ionul Fe^{3+} primeşte un electron de la ionul J^- şi se reduce la ion Fe^{2+}:

$$2\ Fe^{3+} + 2\ J^- = 2\ Fe^{2+} + J_2$$

Prin urmare, scade încărcarea ionului Fe^{3+} cu o sarcină pozitivă prin acceptarea unei sarcini negative.

— Prin acţiunea hidrogenului în stare atomică (stare născîndă) în soluţie acidă asupra permanganatului de potasiu, acesta este redus la sare manganoasă:

$$KMnO_4 + 5\ H + 3\ HCl = MnCl_2 + KCl + 4\ H_2O$$

La această reacţie ia parte un oxidant (ionul MnO_4^-) şi un reducător (H atomic).

Ecuaţia chimică de mai sus arată că manganul heptavalent (din ionul oxidant MnO_4^-) este redus la mangan bivalent prin acceptarea a 5 electroni, cedaţi de cei 5 atomi de hidrogen.

Prin contopirea definiţiilor indicate mai sus se ajunge la definiţia următoare:

Sînt oxidante acele substanţe care în reacţiile chimice cedează oxigen sau primesc electroni.

Sînt reducătoare acele substanţe care în reacţiile chimice primesc oxigen sau cedează electroni.

Oxidarea şi reducerea nu se produc însă izolat, ci au loc simultan, alcătuind un sistem oxidoreducător în care există un reducător (cel care cedează electroni) şi un oxidant (cel care primeşte electronii cedaţi de reducător).

Pentru precizarea lucrurilor, se dau două exemple:

1. — Reacţia dintre magneziu şi oxigen:

$$Mg + O = MgO$$

Atomul de magneziu are doi electroni în stratul exterior. În reacţia cu oxigenul are loc un schimb de electroni, ceea ce se poate reprezenta astfel:

$$(Mg - 2\ e) + (O + 2\ e) = Mg^{2+} + O^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se vede că din magneziu şi oxigen în stare elementară, prin schimbul de electroni care are loc, rezultă ionul Mg^{2+} şi ionul O^{2-}. Doi electroni de pe atomul de magneziu trec pe atomul de oxigen şi cei doi ioni rezultaţi şi încărcaţi cu electricitate de semn opus se unesc datorită atracţiei electrostatice şi formează molecula electric neutră de MgO.

$$2\,Mg + O_2 = 2\,MgO$$

În această reacţie, magneziul este reducătorul, pentru că cedează electroni şi se oxidează la ion Mg^{2+}; oxigenul este oxidantul, pentru că primeşte electronii, reducîndu-se la ion O^{2-}

2. — La electroliza clorurii de sodiu (topitură), la catod are loc reacţia:

$$Na^+ + e \longrightarrow Na$$

Ionul de sodiu este redus la sodiu metalic prin fixarea unui electron primit de la catod. Această reacţie constituie un exemplu de *reducere catodică*.

Cînd clorura de sodiu topită este descompusă prin electroliză, la anod se degajează clor; electronii eliberaţi trec în anod:

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2$$

Această reacţie este un exemplu de *oxidare anodică*.

Reacţiile care sînt însoţite de eliberare sau fixare de electroni la electrozi se numesc *reacţii la electrozi*.

Reacţiile de oxidare şi reducere pot avea loc, fie la electrozi, care dau sau iau electroni, fie prin contactul direct al atomilor (sau ionilor) şi moleculelor, cu transfer direct de electroni.

Astfel, cînd sodiul arde în clor, atomii de sodiu cedează electronii lor direct atomilor de clor în momentul cînd molecula de clor se ciocneşte de suprafaţa metalului:

$$\begin{array}{l} 2\,Na - 2\,e \longrightarrow 2\,Na^+ \\ \qquad\quad\ \downarrow \\ Cl_2 + 2\,e \longrightarrow 2\,Cl^- \\ \hline 2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,Na^+Cl^- \end{array}$$

AGENŢI OXIDANŢI ŞI AGENŢI REDUCĂTORI

După cum s-a arătat, un atom, o moleculă sau un ion care fixează electroni este un *oxidant*, iar cel care eliberează electroni este un *reducător*.

Oxidanţii obişnuiţi sînt:

Oxigenul (atomic sau molecular), metaloizii în general (F_2, Cl_2, Br_2, J_2 etc.); cationii în forma de valenţă superioară (Fe^{3+}, Pb^{4+} etc.) anionii oxigenaţi la maximum, în general (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$ etc.) [1]; peroxidul de hidrogen şi alţi peroxizi etc.

---

[1] Sînt şi excepţii. Astfel, la acizii clorului, o dată cu creşterea valenţei acestui element, scade puterea oxidantă a acizilor lui oxigenaţi; cel mai puternic oxidant este $HClO(ClO^-)$, iar cel mai slab oxidant este $HClO_4(ClO_4^-)$. Este locul să reamintim că, dimpotrivă, o dată cu creşterea valenţei clorului, creşte atît stabilitatea acizilor lui oxigenaţi, cît şi tăria lor. Dintre acizii clorului, cel mai slab este acidul hipocloros HClO, iar cel mai tare este acidul percloric $HClO_4$.

Scanned with OKEN Scanner

În aceste cazuri, reacțiile de reducere sînt:

$$O + 2\,e \rightleftarrows O^{2-}$$
$$Cl + e \rightleftarrows Cl^- \text{ (sau } Cl_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,Cl^-)$$
$$Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$$
$$MnO_4^- + 5\,e + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

Reducătorii obișnuiți sînt:

Metalele (Al, Zn, Fe etc.), cationii în forma de valență inferioară (Fe^{2+}, Sn^{2+} etc.), anionii în general (J^-, S^{2-} etc.)[1], cărbunele, CO, hidrogenul (atomic sau molecular) etc.

În aceste cazuri, reacțiile de oxidare sînt:

$$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2\,e$$
$$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$$
$$J^- \rightleftarrows J + e \text{ (sau } 2\,J^- \rightleftarrows J_2 + 2\,e)$$
$$S^{2-} \rightleftarrows S + 2\,e$$
$$H \rightleftarrows H^+ + e \text{ (sau } H_2 \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,e).$$

După cum se vede, ionul H^+ poate trece reversibil în H_2.

În adevăr, la prepararea hidrogenului din acizi și metale are loc o reacție de oxidare-reducere. În această reacție, atomii metalelor (care cedează electroni) sînt reducători, iar ionii de hidrogen (care primesc electronii) sînt oxidanți.

De exemplu:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + H_2$$

sau ionic:

$$Zn + 2\,H^+ \overset{2\,e}{=} Zn^{2+} + H_2$$

Deci, hidrogenul atomic (molecular) este reducător, dar cînd este în stare de ion cu sarcină pozitivă funcționează ca oxidant.

Atomii de hidrogen pot funcționa și ca oxidanți; de exemplu, în reacțiile cu metalele alcaline și alcalino-pămîntoase, cînd se formează hidruri ionice. În aceste cazuri, atomii de hidrogen, primind electroni, trec în ioni cu sarcină negativă H^-:

$$(Li - e) + (H + e) = Li^+ + H^- = LiH$$

Metalele alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs) au caracterul electropozitiv cel mai pronunțat și, de aceea, descompun apa; atomii acestor metale eliberează cu ușurință electronii lor de valență, care sînt fixați de ionul H^+ al apei, transformîndu-se în ioni cu sarcină pozitivă.

Dimpotrivă, metalele nobile (Ag, Au, Pt, Pd) se găsesc libere în natură, ca metale stabile, indiferente, deoarece electroafinitatea lor (afinitatea pentru electroni) este mai mare (ionii lor regenerează ușor metalele).

La elementele nemetalice, caracterul electronegativ depinde de afinitatea lor pentru electroni; cu cît fixează mai ușor electroni, cu atît caracterul electronegativ este mai pronunțat. De aceea, elementele cu caracterul electronegativ cel mai puternic (F, Cl, Br, J) nu se găsesc în natură în stare elementară; ele iau electroni de la elementele învecinate, transformîndu-se în ioni cu sarcină negativă.

[1] Exceptînd anionii oxigenați la maximum, care sînt oxidanți.

Scanned with OKEN Scanner

NUMERELE DE OXIDARE ALE ATOMILOR

După unii autori, extinderea noţiunii de transfer de electroni la toate substanţele se poate face introducînd noţiunea de *număr (indice) de oxidare* (numit adesea şi grad de oxidare).

Numărul de oxidare al unui atom este un număr care reprezintă sarcina electrică pe care ar avea-o atomul, dacă electronii într-un compus ar fi atribuiţi într-un anumit fel atomilor.

Atribuirea electronilor este oarecum arbitrară, dar procedeul este folositor, pentru că permite să se stabilească valenţele elementelor într-un compus, fără a se considera în amănunt structura lui electronică şi pentru că oferă baza unei metode cu ajutorul căreia se pot calcula coeficienţii în ecuaţiile reacţiilor de oxidare-reducere.

Se poate atribui un număr de oxidare fiecărui atom dintr-o substanţă, aplicînd anumite reguli. Este însă de observat că aceste reguli nu sînt lipsite de ambiguitate, cu toate că ele pot fi aplicate cu uşurinţă; ele necesită uneori cunoştinţe vaste de chimie şi o idee exactă despre structura moleculelor. Aceste reguli pot fi rezumate astfel:

1. *Numărul de oxidare al unui ion monoatomic într-o combinaţie ionică este egal cu sarcina lui electrică.*

2. *Numărul de oxidare al atomilor într-o substanţă elementară (corp simplu) este egal cu zero.*

3. *Într-o combinaţie covalentă cu structură cunoscută, numărul de oxidare al fiecărui atom este sarcina rămasă pe atom cînd fiecare dublet de electroni este atribuit complet celui mai electronegativ dintre cei doi atomi care pun în comun acest dublet de electroni. Un dublet între doi atomi ai aceluiaşi element se împarte între ei.*

4. *Numărul de oxidare al unui element într-un compus cu structură nesigură poate fi calculat, pornind de la numerele de oxidare atribuite în mod raţional celorlalte elemente combinate.*

Aplicarea primelor trei reguli este ilustrată prin exemplele care urmează; numărul scris sus, la dreapta fiecărui atom, este numărul lui de oxidare.

$Na^{1+}\ Cl^{1-}$	$Mg^{2+}\ (Cl^{1-})_2$	$(Al^{3+})_2\ (O^{2-})_3$
H_2°	O_2°	C° (diamant sau grafit)
$:\overset{..1+}{\underset{..}{Cl}}:\overset{..1-}{\underset{..}{F}}:$	$C^{4-}\ (H^{1+})_4$	$O_3^{8+}\ (F^{1-})_3$
$C^{4+}\ (O^{2-})_2$	$C^{2+}O^{2-}$	$K^{1+}Mn^{7+}\ (O^{2-})_4$

În toţi compuşii lui cu celelalte elemente, fluorul, cel mai electronegativ dintre toate elementele, are numărul de oxidare 1—. De obicei ceilalţi halogeni au acelaşi număr de oxidare, făcînd excepţie în compuşii cu halogenii mai electronegativi:

$$Cl^{1+}\ F^{1-}\ \text{etc.}$$

sau cu oxigenul:

$$Cl_2^{1+}\ O^{2-}$$

În ordinea electronegativităţii oxigenul urmează după fluor şi, în compuşii lui, el are de obicei numărul de oxidare 2—.

Exemple:

$Ca^{2+}O^{2-}$, $(Fe^{3+})_2\,(O^{2-})_3$, $Ti^{4+}(O^{2-})_2$, $C^{4+} + (O^{2-})_2$, $(Mn^{7+})_2\,(O^{2-})_7$, $(K^{1+})_2\,Cr^{6+}\,(O^{2-})_4$

Excepții:

$O^{2+}\,(F^{1-})_2$ și peroxizii.

Hidrogenul are numărul de oxidare 1+, atunci cînd se unește cu un element nemetalic, de exemplu în:

$(H^{1+})_2\,O^{2-}$, $(H^{1+})_2\,S^{2-}$, $N^{3-}\,(H^{1+})_3$, $(P^{2-})_2\,(H^{1+})_4$ (difosfină)

Dimpotrivă, în compușii cu metalele, cum sînt:

$Li^{1+}H^{1-}$, $Ca^{2+}(H^{1-})_2$ etc...

numărul de oxidare al hidrogenului este 1—, corespunzător structurii electronice H: $^{1-}$ pentru un ion de hidrogen negativ al cărui strat K este complet (structura heliului).

Prin electrolizarea unei hidruri alcaline în stare topită, la anod se degajează hidrogen după reacția:

$$2\,H^- \longrightarrow H_2 + 2\,e$$

Numerele de oxidare ale atomilor și scrierea ecuațiilor reacțiilor de oxido-reducere. Pentru a calcula coeficienții în ecuațiile reacțiilor de oxidare-reducere, este necesar să se cunoască dinainte felul cum decurge reacția, adică trebuie să se cunoască substanțele care rezultă din reacție; acest lucru este posibil, fie ținînd seama de însușirile substanțelor care reacționează, fie prin raționament teoretic, fie pe cale experimentală.

Iată un exemplu:

Ionul feros Fe^{2+} reduce ionul oxidant MnO_4^-, în soluție acidă, la ion Mn^{2+}.

Numărul de oxidare al manganului în ionul permanganat MnO_4^- este 7+: $[Mn^{7+}(O^{2-})_4]^-$, iar al ionului manganos este 2+.

Deci la reducerea ionului permanganat iau parte 5 electroni:

$$[Mn^{7+}\,(O^{2-})_4]^- + 5\,e^- + \text{alți reactivi} \longrightarrow Mn^{2+} + \text{alți produși} \qquad (a)$$

În reacțiile care au loc în soluție apoasă, ionul de hidrogen, ionul de oxidril și apa pot lua parte ca reactivi sau pot rezulta ca produși de reacție. De exemplu, în soluție acidă, ionul H^+ poate fi ori reactiv, ori produs de reacție (la fel și pentru apă). În soluție acidă, ionul oxidril nu există decît într-o concentrație extrem de mică, așa că nu se poate considera că ia parte la reacție. Prin urmare, apa și ionul H^+ pot să figureze în reacția considerată.

Reacția (a) nu este echilibrată din punct de vedere electric; există 6 sarcini negative în partea stîngă și 2 sarcini pozitive în partea dreaptă.

Singurul ion care poate interveni este ionul H^+ și trebuie un număr de 8 ioni de H^+ pentru a echilibra sarcinile. Se obține deci:

$$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + \text{alți produși} \qquad (b)$$

Oxigenul și hidrogenul din partea stîngă nu se regăsesc în partea dreaptă, și pentru a se menține neschimbat numărul de atomi este deajuns să se scrie în partea dreaptă 4 H_2O, care reprezintă ceea ce s-a numit mai sus „alți produși“:

$$MnO_4^- + 5\,e^- + 8\,H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O \qquad (1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Această ecuație poate fi verificată din trei puncte de vedere: *variația corectă a numărului de oxidare* (5 electroni utilizați pentru o variație de —5 a numărului de oxidare al manganului, de la Mn^{7+} la Mn^{2+}), *păstrarea sarcinii electrice* (de la —1 —5 +8 la +2) și *păstrarea numărului de atomi.* Deoarece ecuația corespunde din aceste trei puncte de vedere, ea este scrisă corect.

Ecuația de oxidare a ionului feros se va scrie:

$$Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+} \qquad (2)$$

ea fiind corectă din cele trei puncte de vedere.

Ecuația reacției de oxidare-reducere se va formula combinînd reacțiile (1) și (2) în așa mod, încît electronii eliberați într-o reacție să fie fixați în cealaltă.

Se ajunge la acest rezultat înmulțind ecuația (2) cu 5 și însumînd apoi cele două ecuații:

$$5\ Fe^{2+} - 5\ e^- \longrightarrow 5\ Fe^{3+}$$

$$MnO_4^- + 5\ e^- + 8\ H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

Pentru a avea siguranța că nu s-a făcut vreo greșeală, este bine să se verifice și ecuația finală din cele trei puncte de vedere menționate:

1. *Variația numărului de oxidare*: de la Mn^{7+} la Mn^{2+} (variație —5); de la 5 Fe^{2+} la 5 Fe^{3+} (variație +5).

2. *Păstrarea sarcinii electrice*: în partea stîngă: —1 + 10 + 8 = + 17; în partea dreaptă: + 2 + 15 = + 17.

3. *Păstrarea numărului de atomi*: în partea stîngă 1 Mn, 4 O, 5 Fe, 8 H; în partea dreaptă 1 Mn, 5 Fe, 4 O, 8 H.

Evident că nu este necesar să se efectueze un calcul complet în toate cazurile. Multe reacții de oxidare-reducere sînt simple, încît se pot scrie imediat și ele se verifică dintr-o singură privire.

De exemplu, reducerea ionului Ag^+ de către zincul metalic:

$$Zn + 2\ Ag^+ = 2\ Ag + Zn^{2+}$$

Zincul metalic eliberează doi electroni, care sînt luați de doi ioni de argint.

Sau reducerea ionului feric Fe^{3+} de către ionul stanos Sn^{2+}:

$$Sn^{2+} + 2\ Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2\ Fe^{2+}$$

Ionul stanos eliberează doi electroni, care sînt luați de doi ioni ferici.

În cazul descompunerii azotitului de amoniu, prin încălzire, în azot și apă, ecuația este:

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

Aici N^{3+} (din NO_2^-) oxidează N^{3-} (din NH_4^+) și duce la N° (din N_2).

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de mai sus, preconizată de unii autori, poate aduce foarte bune servicii la calcularea coeficienților în ecuațiile reacțiilor de oxidare-reducere. Noi recomandăm însă o alta, pe care o ilustrăm prin exemplele următoare:

— Reacția în care sulfatul manganos este oxidat la acid permanganic de către bioxidul de plumb, în mediu de acid azotic (reacția Crum).

Se scrie întîi ecuația chimică fără coeficienți, ținînd seama de substanțele puse să reacționeze și de cele care rezultă din reacție:

$$MnSO_4 + PbO_2 + HNO_3 \longrightarrow HMnO_4 + PbSO_4 + Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

În această reacție, reducătorul este $MnSO_4$ (cationii în forma de valență inferioară sînt reducători) și oxidantul este PbO_2 (cationii în forma de valență superioară sînt oxidanți).

Se notează (cu cifră romană) valoarea valenței deasupra elementului care își schimbă valența, iar numărul de electroni cedați de reducător și acceptați de oxidant se notează sub moleculele respective din membrul întîi al ecuației chimice.

Sulfatul manganos (în care Mn este bivalent) se oxidează la $HMnO_4$ (în care Mn este heptavalent); deci reducătorul cedează 5 electroni.

Bioxidul de plumb (în care Pb este tetravalent) trece în sare de plumb (în care Pb este bivalent); deci oxidantul acceptă 2 electroni.

Se poate scrie deci:

$$\underset{-5\,e}{\overset{II}{MnSO_4}} + \underset{+2e}{\overset{IV}{PbO_2}} + HNO_3 \longrightarrow \overset{VII}{HMnO_4} + \overset{II}{PbSO_4} + \overset{II}{Pb(NO_3)_2} + H_2O\,*$$

Deoarece numărul de electroni cedați de către reducător trebuie să fie egal cu numărul de electroni acceptați de oxidant, pentru a nota coeficienții în această ecuație se înmulțește în cruciș (adică 2×1 mol $MnSO_4 = 2\ MnSO_4$ și 5×1 mol $PbO_2 = 5\ PbO_2$).

O dată stabilit numărul de molecule de reducător și de oxidant care iau parte la reacție, restul ecuației chimice se poate scrie cu ușurință.

Deci:

$$2\ MnSO_4 + 5\ PbO_2 + 6\ HNO_3 = 2\ HMnO_4 + 2\ PbSO_4 + 3\ Pb(NO_3)_2 + 2\ H_2O$$

— Reacția în care acidul azotic concentrat oxidează ionul S^{2-}, fie la sulf elementar, fie la acid sulfuric, în funcție de condițiile de lucru.

În primul caz:

$$\underset{-2e}{\overset{II}{H_2S}} + \underset{+3e}{\overset{V}{HNO_3}} \longrightarrow \overset{0}{S} + \overset{II}{NO} + H_2O$$

* Considerăm că — pentru reacțiile de oxidare-reducere în care elementele nu trec de la o valență negativă la alta pozitivă sau invers — este suficientă notarea cu cifre romane a valenței elementelor care își schimbă valența în cursul reacției, fără a nota alături și felul sarcinilor (pozitive sau negative), căci din moment ce se știe că reducătorul cedează electroni și oxidantul primește electroni, este evident că diferența dintre valența elementului înainte de reacție și aceea pe care o are după consumarea reacției reprezintă numărul de electroni cedați de reducător și numărul de electroni primiți de oxidant.

Pentru generalizare, valența elementelor față de hidrogen (sau metale) este considerată negativă și valența față de oxigen este considerată pozitivă, cu excepția combinațiilor fluorului cu oxigenul, în care fluorul este negativ și oxigenul este pozitiv.

Scanned with OKEN Scanner

Se înmulțește în cruciș și se obține:

$$3\ H_2S + 2\ HNO_3 = 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

În al doilea caz:

$$\overset{II-}{H_2S} + \overset{V}{HNO_3} \longrightarrow \overset{VI+}{H_2SO_4} + \overset{II}{NO} + H_2O$$
$$-8e \quad +3e$$

Se înmulțește în cruciș și se obține:

$$3\ H_2S + 8\ HNO_3 = 3\ H_2SO_4 + 8\ NO + 4\ H_2O$$

În primul caz s-au notat valențele elementelor (a reducătorului și oxidantului) la fel ca pentru reacția Crum, adică fără a indica felul sarcinilor.

În al doilea caz, unul din elemente (reducătorul) trece de la o valență negativă la alta pozitivă și, pentru a calcula coeficienții, în asemenea cazuri este necesar să se noteze și felul sarcinii.

POTENȚIALUL DE ELECTROD AL METALELOR

În structura metalelor există în același timp atomi neutri și ioni pozitivi, adică atomi care au pierdut un număr oarecare din electronii lor de valență. Deoarece atomii unui metal sînt identici, fiecare din ei are posibilități egale de a se ioniza. Cu alte cuvinte, trecerea unui electron de la atomul neutru la atomul ionizat poate avea loc fără consum de energie.

Ca o consecință a acestui fapt, în structura metalului se produce neîntrerupt un asemenea schimb de electroni și există totdeauna o cantitate oarecare de electroni liberi, adică de electroni care la un moment dat nu aparțin unor anumiți atomi. Existența electronilor liberi în structura tuturor metalelor determină proprietățile generale ale acestora (luciu metalic, conductibilitate electrică, conductibilitate termică etc.) Cu cît concentrația electronilor liberi este mai mare, cu atît se manifestă mai intens particularitățile stării metalice.

Pe de altă parte, trebuie să se manifeste neapărat și proprietățile specifice ale atomilor neutri și ionilor pozitivi, care ocupă nodurile rețelei cristaline a metalelor. De aceea, pe lîngă proprietățile generale, fiecare metal are și proprietățile lui specifice (punct de topire, duritate etc.).

În strînsă legătură cu potențialele de electrod ale metalelor, reamintim că teoria cea mai simplă care explică producerea curentului electric în elementele galvanice se bazează pe concepția modernă asupra structurii metalelor, înfățișată pe scurt în rîndurile de mai sus.

În esență, lucrurile se pot prezenta astfel:

Dacă se construiește un element galvanic din două metale oarecare, fiecare metal fiind cufundat într-o soluție care conține o sare a lui, ia naștere o diferență de potențial între cele două metale, datorită căreia electronii se vor scurge de la un metal la celălalt.

Această diferență de potențial ia naștere deoarece capacitatea metalelor de a elibera electroni, transformîndu-se astfel în ioni, variază de la un metal la altul.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se consideră, de exemplu, un element galvanic (pilă electrică) alcătuit din două lame metalice (una din zinc şi alta de fier), cufundate în soluţiile normale ale sărurilor lor, practica arată că ambele metale se încarcă negativ, însă potenţialul negativ al zincului (adică tensiunea electronilor lui) se dovedeşte a fi mai mare decît potenţialul negativ al fierului.

De aceea, atunci cînd se unesc cele două metale printr-o sîrmă, electronii se vor scurge de la zinc la fier; zincul metalic trece în ioni Zn^{2+} (se dizolvă), iar fierul se separă din soluţie (precipită).

Reacţia care are loc în elementul galvanic, ca urmare a diferenţei de potenţial ce ia naştere, se poate reprezenta prin ecuaţia:

$$Zn + Fe^{2+} \rightleftarrows Fe + Zn^{2+}$$

Diferenţa de potenţial care ia naştere între un metal şi soluţia uneia din sărurile lui se numeşte potenţial de electrod al metalului şi poate servi ca o măsură a activităţii chimice a metalului în reacţiile din soluţii.

De aceea, dacă se măsoară potenţialele tuturor metalelor, comparînd potenţialele lor cu potenţialul electrodului normal de hidrogen, valorile obţinute vor caracteriza exact activitatea metalelor.

Hidrogenul se aseamănă, din punct de vedere chimic, cu metalele şi, de aceea, s-a luat ca electrod de referinţă electrodul normal de hidrogen, cu potenţialul căruia se compară potenţialele tuturor metalelor.

Electrodul normal de hidrogen este format dintr-un fir sau o lamă de platină cufundată într-o soluţie normală de H_2SO_4 (deci o soluţie care conţine un ion-gram de hidrogen la litru). Această soluţie se saturează cu hidrogen, prin barbotare continuă de hidrogen gazos în jurul platinei, la presiunea atmosferică (760 mm Hg). *Potenţialul electrodului normal de hidrogen se consideră în mod convenţional egal cu zero.*

Prin urmare, pentru a măsura potenţialele diferitelor metale în comparaţie cu potenţialul electrodului normal de hidrogen, se construieşte o pilă electrică, astfel ca unul din electrozi să fie metalul cercetat, iar celălalt să fie electrodul normal de hidrogen. Legînd cei doi electrozi, va circula un curent electric, care se măsoară în volţi.

Diferenţa de potenţial între un metal cufundat în soluţia uneia din sărurile lui (care conţine un ion-gram de-al metalului la litru) şi electrodul normal de hidrogen se numeşte *potenţialul normal al metalului* şi se notează cu E_0.

Pe această cale s-au determinat potenţialele normale ale tuturor metalelor şi s-a putut alcătui astfel o serie a tensiunilor electrochimice în care metalele sînt aşezate după valorile algebric crescînde ale potenţialelor lor normale (vezi mai departe tabelul I, pag. 311).

Metalele au fost aşezate pentru prima oară în această ordine de N.N. Beketov, în urma remarcabilelor sale cercetări asupra capacităţii de dislocuire a unor elemente din compuşii lor de către altele. Şirul alcătuit de Beketov a fost numit de el „şirul de dislocuire a metalelor".

POTENŢIALUL DE OXIDO-REDUCERE

Noţiunea de potenţial de oxidare-reducere s-a introdus pentru a se putea clasifica oxidanţii şi reducătorii după puterea lor.

Apariţia unui potenţial la electrod se datoreşte transformării unui metal în ionii lui sau, invers, a unor ioni în metalul respectiv, prin cedare

Scanned with OKEN Scanner

sau acceptare de electroni; metalul electrodului participă la formarea ionilor. De exemplu, în cazul unui electrod de zinc are loc reacția:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e$$

Se observă însă că un potențial definit capătă și un electrod inert introdus într-o soluție care conține substanțe ce se transformă prin cedare sau acceptare de electroni, adică introdus într-o soluție conținînd un sistem reducător sau unul oxidant.

În acest caz, electrodul servește numai ca suport pentru a introduce electroni în soluție sau pentru a scoate electroni din ea.

Potențialul (forța electromotrice metal-soluție) este dat de formula lui Nernst:

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{A}{[e]}$$

în care R = constanta gazelor; T = temperatura absolută; F (faraday) = 96 500 coulombi; A = o constantă ce depinde de natura sistemului și [e] = concentrația electronilor (vezi pag. 304).

Făcînd substituirile se ajunge la expresia:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[\text{oxidant}]}{[\text{reducător}]}$$

Aceasta este expresia matematică a potențialului de oxidare-reducere, care permite evaluarea cantitativă a puterii oxidante sau reducătoare a unui sistem.

În această ecuație, E_0 reprezintă potențialul normal al sistemului redox considerat și este potențialul pe care îl are soluția cînd [Ox] = [Red].

Potențialul normal E_0 se determină în raport cu potențialul normal de hidrogen.

În cazul cînd la reacție iau parte și ioni H^+, ecuația devine:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox]\,[H^+]^m}{[Red]}$$

în care n = numărul de electroni schimbați și m = numărul de ioni H^+ ce iau parte la reacție.

De exemplu, în cazul sistemului:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

$n = 5$, $m = 8$ și ecuația este:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

În cazul cînd sistemul oxido-reducător este de tipul:

$$x\,Ox + n\,e \rightleftarrows y\,Red$$

ecuația este:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox]^x}{[Red]^y}$$

Scanned with OKEN Scanner

Trebuie subliniat faptul că potențialele de electrod sînt, în realitate, potențiale de oxidare-reducere și, deci, împărțirea general admisă a potențialelor în potențiale de electrod și potențiale de oxidare-reducere este arbitrară.

Procesul de oxidare-reducere. S-a arătat că un reducător (prin acțiunea lui reducătoare) cedează electroni și se oxidează, iar un oxidant (prin acțiunea lui oxidantă) acceptă electroni și se reduce.

Aceasta se poate reprezenta astfel:

Reducător $\longrightarrow$ Oxidant + n e (sistem reducător)

Oxidant + n e $\longrightarrow$ Reducător (sistem oxidant).

Cum prezența electronilor liberi în soluție nu a putut fi dovedită (poate pentru că există prea puțini), electronii eliberați de un sistem reducător trebuie să fie luați de altul oxidant [1].

Așadar, dacă se alătură două sisteme, din care unul să aibă tendința de a ceda electroni și altul care să accepte electroni, atunci electronii vor circula de la un sistem la celălalt, și anume de la reducător la oxidant și se va realiza o reacție de oxidare-reducere care se poate reprezenta astfel:

$$\begin{array}{l} \text{Reducător} - e \longrightarrow \text{Oxidant} \\ \qquad\qquad\quad \downarrow \\ \text{Oxidant} + e \longrightarrow \text{Reducător} \end{array}$$

Se consideră, ca exemplu, oxidarea sărurilor cuproase cu săruri ferice, care are loc după schema:

$$FeCl_3 + CuCl = FeCl_2 + CuCl_2$$

sau ionic:

$$Fe^{3+} + Cu^{+} = Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

Această reacție are loc prin alăturarea următoarelor două sisteme:

$$\begin{array}{l} Cu^{+} - e \longrightarrow Cu^{2+} \\ \qquad\quad \downarrow \\ Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+} \end{array}$$

---

[1] Totuși, se poate închipui un moment cînd electronii nu aparțin nici unuia din sistemele în prezență și cînd, prin urmare, există o anumită concentrație de electroni.

Aplicînd legea maselor la sistemul:

$$\text{Red} \longrightarrow \text{Ox} + n\,e$$

(care în această formulare generală reprezintă o reacție de oxidare-reducere), se obține relația:

$$\frac{[\text{Ox}]\,[e]^n}{[\text{Red}]} = K$$

din care se poate calcula concentrația electronilor [e] în funcție de constanta de echilibru a sistemului și de raportul formelor oxidate și reduse, adică:

$$[e] = \sqrt[n]{\frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]} \cdot K}$$

Scanned with OKEN Scanner

Un reducător cedează electroni, dar această cedare de electroni nu se face de la sine, ci trebuie să existe un oxidant care să accepte electronii.

Puterea reducătoare a unui corp depinde de ușurința cu care acesta cedează electroni; puterea reducătoare depinde și de afinitatea mai mare sau mai mică a oxidantului pentru electroni. De aci rezultă că oricît de mare ar fi puterea reducătoare a unui corp, dacă oxidantul nu este destul de puternic pentru a accepta electronii cedați de reducător, reacția de oxidare-reducere nu poate avea loc.

Nu toate reacțiile de oxidare-reducere sînt de aceeași putere; unele au loc cu viteză mică, altele decurg mai energic. Proprietatea oxidantă sau reducătoare se manifestă la unele sisteme mai intens, la altele mai slab. Pentru a putea fi comparate între ele, aceste energii, aceste forțe, trebuie măsurate.

După cum se știe, tăria acizilor și bazelor se măsoară prin concentrația ionilor H^+ și HO^- pe care îi pun în libertate prin disociere electrolitică.

În cazul sistemelor oxido-reducătoare, forța de reducere sau forța de oxidare se măsoară prin puterea cu care ele cedează sau acceptă electroni.

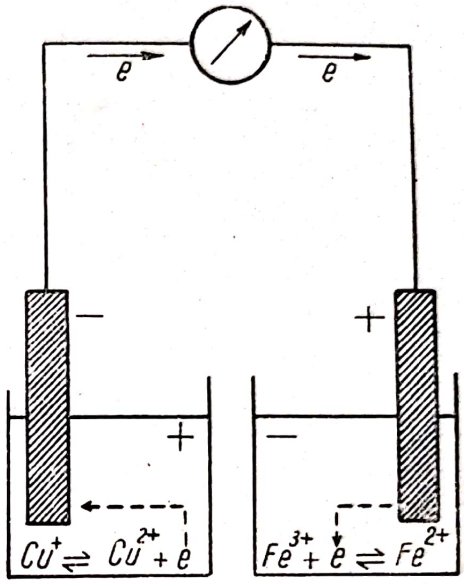


Fig. 29. — Dispozitiv pentru măsurarea potențialului de oxido-reducere în cazul reacției: $Fe^{3+} + Cu^+ = Fe^{2+} + Cu^{2+}$.

Transferul de electroni de la un sistem reducător la unul oxidant nefiind altceva decît un curent electric, este evident că prin măsurarea tensiunii curentului, adică prin măsurarea diferenței de potențial, se va putea determina *cantitativ* forța de oxidare-reducere.

Pentru a măsura diferența de potențial în cazul reacției de mai sus, considerăm două vase: în unul se pune o soluție de CuCl, în care apare sistemul oxido-reducător:

$$Cu^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + e$$

în al doilea se pune o soluție de $FeCl_3$, în care apare sistemul oxido-reducător:

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

și se introduce în ambele soluții o lamă de platină (fig. 29).

În primul vas, reducătorul va elibera electroni care se vor aduna pe electrodul de platină, deoarece metalul este mai bun conducător de electricitate decît soluția; electrodul se va încărca negativ, iar soluția pozitiv. În al doilea vas, electronii liberi care se găsesc în metalul platină vor fi luați de oxidantul din soluție și electrodul se va încărca pozitiv, iar soluția negativ.

Se cuplează apoi cele două sisteme.

În practică, cuplarea sistemelor se poate face ușor, amestecînd cele două soluții. În aceste condiții, electronii vor trece direct prin soluție de la reducător la oxidant și reacția de oxidare-reducere va avea desigur loc. Ceea ce interesează, însă, este tensiunea curentului electric format prin transferul de electroni de la reducător la oxidant, adică interesează diferența de potențial

creată, respectiv forța de oxidare-reducere. De aceea, trebuie să se procedeze așa fel, încît electronii să nu treacă prin soluție, ci pe o cale ocolită, și anume printr-o sîrmă exterioară (conductor), pentru a se putea măsura diferența de potențial a reacției de oxidare-reducere.

Așadar, unind electrozii de platină din cele două soluții printr-un conductor, se realizează o pilă electrică; curentul va circula prin conductor și reacția de oxidare-reducere va avea loc.

Prin urmare, curentul circulă între cei doi electrozi și diferența de potențial se măsoară cu ajutorul unui voltmetru.

Fiecare sistem oxido-reducător se caracterizează printr-o valoare determinată a potențialului care se stabilește pe lama de platină (sau alt metal inatacabil) introdusă în soluția care conține forma oxidată și forma redusă a unei substanțe.

Valoarea acestui potențial de oxidare-reducere este în funcție de concentrația formei oxidate și a celei reduse; ea poate fi determinată după formula:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

în care [Ox] = concentrația formei oxidate a ionilor, [Red] = concentrația formei reduse a ionilor, n = numărul de electroni ce iau parte la reacție, E_0 = potențialul normal al sistemului.

Cînd forma oxidată și forma redusă sînt în concentrații egale $\left([Ox] = [Red] \text{ deci } \frac{[Ox]}{[Red]} = 1\right)$, electrodul este în echilibru și $E = E_0$, produsul $\frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$ fiind egal cu zero.

Electrodul de platină introdus în soluția care conține ionii Fe^{2+} și Fe^{3+}, în concentrații egale, va avea potențialul $E_0 = +0{,}77$ volți.

În soluția conținînd ionii Cu^{+} și Cu^{2+} în concentrații egale, potențialul electrodului de platină va fi $E_0 = +0{,}17$ volți.

Deci, prin conductor va trece un flux de electroni de la electrodul din soluția de ioni de cupru spre electrodul din soluția de ioni de fier.

În soluția conținînd ionii de fier va avea loc un proces de reducere:

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

Valoarea potențialului E depinde de raportul dintre concentrația formei oxidate și a formei reduse. Cînd forma oxidată este în concentrație mare, potențialul E este și el mare; pe măsură ce se consumă forma oxidată și crește forma redusă, potențialul E scade.

Deci, potențialul soluției ionilor de fier determinat după formula de mai sus, în care se înlocuiește E_0 cu valoarea corespunzătoare (+ 0,77 v), va scădea.

În soluția de CuCl va avea loc procesul invers, de oxidare:

$$Cu^{+} - e \longrightarrow Cu^{2+}$$

deci potențialul ei, determinat după aceeași formulă (în care se înlocuiește E_0 prin valoarea corespunzătoare + 0,17 v), va crește.

În această reacție, fierul trivalent este oxidant față de cuprul monovalent.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în seria tensiunilor electrochimice, un sistem cu un potențial mai mare este oxidant față de un sistem cu un potențial mai mic (vezi mai departe: „Seria tensiunilor electrochimice"). *Diferența dintre potențialele celor două sisteme caracterizează forța oxido-reducătoare, adică intensitatea procesului de oxidare-reducere.*

În reacția de oxidare-reducere considerată se stabilește, la un moment dat, o stare de echilibru și se deduce că potențialele celor două soluții au ajuns la egalitate. Deoarece la concentrații inițiale egale ale oxidantului, ale reducătorului și ale produșilor de reacție ($[Fe^{3+}] = [Cu^{+}]$ și $[Fe^{2+}] = [Cu^{2+}]$) variația potențialelor se desfășoară uniform, se poate spune că valoarea potențialului de echilibru va fi media potențialelor inițiale ale sistemelor considerate:

$$E_{echil.} = \frac{E_{Fe} + E_{Cu}}{2} = \frac{0,77 + 0,17}{2} = 0,47 \text{ v.}$$

Pentru o reacție redox în general:

$$a\,Ox_1 + b\,Red_2 \longrightarrow a\,Red_1 + b\,Ox_2$$

în care *Ox* reprezintă formele oxidate ale ionilor și *Red* reprezintă formele reduse ale ionilor, potențialul de echilibru va fi determinat după formula:

$$E_{echil.} = \frac{b\,E_1 + a\,E_2}{a + b},$$

dacă se respectă raportul concentrațiilor: $a\,[Ox_2] = b\,[Red_1]$ și $a\,[Red_2] = b\,[Ox_1]$.

Potențialul de echilibru al unei reacții de oxidare-reducere se definește ca media aritmetică a potențialelor de oxidare-reducere ale sistemelor care iau parte la reacție.

CONSTANTA DE ECHILIBRU ÎN REACȚIILE DE OXIDARE-REDUCERE

După cum se arată mai departe, seria tensiunilor electrochimice este expresia proprietății pe care o au metalele ușor oxidabile de a reduce, respectiv de a precipita, metalele mai puțin oxidabile din soluțiile ionilor lor.

De exemplu, în reacția:

$$Fe + Cu^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Cu \qquad (1)$$

fierul este oxidat și trece în soluție, iar cuprul este redus și precipită.

Această reacție are loc cînd se introduce o sîrmă de fier într-o soluție de sulfat de cupru. În acest caz, se naște o diferență de potențial între sistemul reducător:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,e$$

și sistemul oxidant:

$$Cu^{2+} + 2\,e \longrightarrow Cu$$

și reacția de oxidare-reducere are loc pînă ce potențialul fierului devine egal cu potențialul cuprului, cînd se ajunge la starea de echilibru conform ecuației (1).

Scanned with OKEN Scanner

Aplicînd legea maselor la acest echilibru, se obține:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]\,[Cu]}{[Fe]\,[Cu^{2+}]} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} \cdot \frac{[Cu]}{[Fe]}$$

Cum soluția este saturată față de fierul metalic, cît și față de cuprul metalic, concentrațiile [Cu] și [Fe] sînt două constante, din cauza insolubilității celor două metale; deci, și raportul lor este o constantă.

Rezultă că expresia care dă valoarea constantei de echilibru a sistemului este:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Potențialele fierului și cuprului sînt date de relațiile [1]:

$$E_{Fe} = E_{o(Fe)} + \frac{0,058}{2} \log [Fe^{2+}]$$

și

$$E_{Cu} = E_{o(Cu)} + \frac{0,058}{2} \log [Cu^{2+}]$$

Deci, la starea de echilibru, cînd potențialele se egalează $E_{Fe} = E_{Cu}$, vom avea:

$$E_{o(Fe)} + \frac{0,058}{2} \log [Fe^{2+}] = E_{o(Cu)} + \frac{0,058}{2} \log [Cu^{2+}]$$

Potențialele normale sînt:

$$E_0 = -0,440 \text{ v (pentru sistemul } Fe/Fe^{2+})$$

și

$$E_0 = +0,3448 \text{ v (pentru sistemul } Cu/Cu^{2+})$$

și înlocuindu-le în egalitatea de mai sus, se obține:

$$-0,440 + \frac{0,058}{2} \log [Fe^{2+}] = +0,3448 + \frac{0,058}{2} \log [Cu^{2+}]$$

sau

$$\frac{0,058}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 0,3448 + 0,440 = 0,7848$$

adică

$$0,029 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 0,7848$$

de unde

$$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = \frac{0,7848}{0,029} = 27,06187$$

adică

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 10^{27,06187} = 1,153 \cdot 10^{27}$$

Deci:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1,15 \cdot 10^{27}$$

[1] Vezi pagina 303.

Scanned with OKEN Scanner

Această valoare a constantei de echilibru arată că fierul se va dizolva și cuprul va precipita din soluție pînă cînd pentru un ion de cupru vor fi $1{,}15 \cdot 10^{27}$ ioni de fier sau concentrația ionilor de fier va fi de $1{,}15 \cdot 10^{27}$ ori mai mare decît concentrația ionilor de cupru.

Dată fiind valoarea extrem de mică a concentrației ionilor de cupru față de aceea a ionilor de fier, este evident că fierul va scoate practic tot cuprul din soluție.

Pentru o reacție de oxidare-reducere în general:

$$a\ Ox_1 + b\ Red_2 \rightleftarrows a'\ Red_1 + b'\ Ox_2\ ^1$$

(în care, pentru simplificare, se consideră $a = a'$ și $b = b'$) expresia legii maselor este:

$$K = \frac{[Red_1]^a\,[Ox_2]^b}{[Ox_1]^a\,[Red_2]^b} = \left[\frac{[Red_1]}{[Ox_1]}\right]^a \cdot \left[\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}\right]^b$$

Cele două sisteme oxido-reducătoare care iau parte la reacție sînt:

$$a\ Ox_1 + ne \rightleftarrows a\ Red_1$$

și

$$b\ Red_2 \rightleftarrows b\ Ox_2 + n\ e$$

pentru care potențialele sînt:

$$E_1 = Eo_1 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} = Eo_1 + \frac{0{,}058}{n} \log \left[\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}\right]^a$$

și

$$E_2 = Eo_2 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b} = Eo_2 + \frac{0{,}058}{n} \log \left[\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}\right]^b$$

La echilibru cele două potențiale sînt egale $E_1 = E_2$ și deci:

$$Eo_1 + \frac{0{,}058}{n} \log \left[\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}\right]^a = Eo_2 + \frac{0{,}058}{n} \log \left[\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}\right]^b$$

Mai departe, termenii pot fi grupați astfel:

$$\frac{n(Eo_1 - Eo_2)}{0{,}058} = \log \left[\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}\right]^b = \log \left[\frac{[Ox_1]}{[Red_1]}\right]^a = \log \left[\frac{[Red_1]}{[Ox_1]}\right]^a \cdot \left[\frac{[Ox_2]}{[Red_2]}\right]^b$$

Or, produsul final este logaritmul constantei de echilibru K (vezi mai sus) și deci:

$$\frac{n(Eo_1 - Eo_2)}{0{,}058} = \log K$$

de unde:

$$K = 10^{\frac{n(Eo_1 - Eo_2)}{0{,}058}}$$

[1] Multe reacții redox sînt nereversibile.

Scanned with OKEN Scanner

Constantele de echilibru ale reacțiilor redox se pot calcula după această formulă generală [1]. Ea arată că constanta de echilibru va avea o valoare cu atît mai mare, adică echilibrul va fi deplasat cu atît mai mult spre dreapta, cu cît diferența dintre potențialele sistemelor participante la reacția de oxidare-reducere va fi mai mare și cu cît numărul de electroni schimbați va fi de asemenea mai mare.

Exemplul 1. Se consideră reacția:

$$2\,Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2\,Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

în care $a = 2$, $b = 1$ și $n = 2$

Potențialele normale sînt:

Eo = 0,77 v (pentru sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} în soluție normală de HCl)

Eo = 0,15 v (pentru sistemul Sn^{2+}/Sn^{4+} în soluție normală de HCl).

În cazul reacției considerate, expresia legii maselor este:

$$K = \frac{[Fe^{2+}]^2\,[Sn^{4+}]}{[Fe^{3+}]^2\,[Sn^{2+}]} = \left[\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}\right]^2 \cdot \left[\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}\right]$$

și

$$\log K = \frac{n\,(Eo_{Fe} - Eo_{Sn})}{0{,}058} = \frac{2(0{,}76-0{,}15)}{0{,}058} = 21{,}03$$

și deci:

$$K = 10^{21{,}03} = 1{,}07 \cdot 10^{21}$$

Exemplul 2. Se consideră reacția:

$$MnO_4^- + 5\,Fe^{2+} + 8\,H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5\,Fe^{3+} + 4\,H_2O$$

în care $a = 1$, $b = 5$ și $n = 5$

Potențialele normale sînt:

Eo = 1,52 v (pentru sistemul MnO_4^-/Mn^{2+} în soluție normală de H_2SO_4)

Eo = 0,77 v (pentru sistemul Fe^{2+}/Fe^{3+} în soluție normală de H_2SO_4).

În cazul reacției de mai sus, expresia legii maselor este:

$$K = \frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[Fe^{2+}]^5\,[H^+]^8}$$

și

$$\log K = \frac{n(Eo_{Mn} - Eo_{Fe})}{0{,}058} = \frac{5\ (1{,}52 - 0{,}77)}{0{,}058} = 64{,}6$$

și deci:

$$K = 10^{64{,}4} = 3{,}98 \cdot 10^{64}$$

[1] Unii autori calculează constanta de echilibru aplicînd legea maselor invers; respectiv, ei consideră raportul dintre produsul concentrațiilor substanțelor inițiale și produsul concentrațiilor substanțelor finale ale reacției redox. În acest caz, valoarea constantei de echilibru este inversă, adică $\frac{1}{K}$ în loc de K.

Scanned with OKEN Scanner

SERIA TENSIUNILOR ELECTROCHIMICE

Tabelul I

Potențialele normale ale cîtorva metale Eo (în volți), în raport cu electrodul normal de hidrogen, la temperatura de 20°, și valorile constantelor de echilibru[1].

Reacția la electrod	Eo	K
$Li \rightleftarrows Li^+ + e$	−3,02	$4 \cdot 10^{50}$
$K \rightleftarrows K^+ + e$	−2,92	$1 \cdot 10^{49}$
$Na \rightleftarrows Na^+ + e$	−2,71	$4 \cdot 10^{45}$
$Mg \rightleftarrows Mg^{2+} + 2e$	−2,40	$4 \cdot 10^{78}$
$Al \rightleftarrows Al^{3+} + 3e$	−1,69	$1 \cdot 10^{84}$
$Mn \rightleftarrows Mn^{2+} + 2e$	−1,10	$16 \cdot 10^{34}$
$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e$	−0,76	$42 \cdot 10^{24}$
$Cr \rightleftarrows Cr^{3+} + 3e$	−0,51	—
$Fe \rightleftarrows Fe^{2+} + 2e$	−0,44	$6{,}2 \cdot 10^{14}$
$Cd \rightleftarrows Cd^{2+} + 2e$	−0,40	$3{,}2 \cdot 10^{12}$
$Co \rightleftarrows Co^{2+} + 2e$	−0,29	$20 \cdot 10^{8}$
$Ni \rightleftarrows Ni^{2+} + 2e$	−0,25	$2{,}5 \cdot 10^{8}$
$Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e$	−0,16	$3{,}6 \cdot 10^{4}$
$Pb \rightleftarrows Pb^{2+} + 2e$	−0,13	$1{,}7 \cdot 10^{4}$
$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$	±0,00	1
$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e$	+0,35	$2{,}5 \cdot 10^{-12}$
$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e$	+0,81	$3{,}5 \cdot 10^{-14}$
$Hg \rightleftarrows Hg^{2+} + 2e$	+0,86	$20 \cdot 10^{-30}$
$Au \rightleftarrows Au^{3+} + 3e$	+1,38	$1 \cdot 10^{-72}$
$Pt \rightleftarrows Pt^{2+} + 2e$	+1,60	—

[1] Valorile constantelor de echilibru sînt date după L. Pauling, care însă consideră potențialele normale cu semnul *plus* pentru elementele situate deasupra hidrogenului și cu semnul *minus* pentru cele așezate sub hidrogen.

Valorile E_0 indicate în acest tabel sînt valabile numai pentru soluții care conțin un ion-gram la litru. La micșorarea concentrației (așa cum se întîmplă în timpul electrolizei), diferența de potențial dintre metal și soluție crește în mod corespunzător.

După ecuația lui Nernst, potențialul de electrod în raport cu soluția ionului respectiv, a cărui concentrație este egală cu c, se exprimă prin mărimea E adică:

$$E = Eo + \frac{0{,}058}{n} \log c$$

în care E_0 = potențialul normal al metalului considerat (în raport cu potențialul electrodului normal de hidrogen); n = valența ionului și c = numărul de ioni-gram la litru.

Cînd $c = 1$, $\log c = O$ și deci $E = E_o$.

Dacă însă $c = 0{,}1$, atunci $\log c = -1$

și

$$E = Eo - \frac{0{,}058}{n}$$

De exemplu, pentru o soluție 0,1 n a unei sări de cupru bivalent:

$$E = 0{,}350 - 0{,}029 = 0{,}321 \text{ v.}$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, cu ajutorul potențialului normal din tabelul de la pagina 311 și al concentrației ionilor din soluție se poate găsi potențialul de electrod la orice concentrație.

Cu cît un metal se află situat mai sus față de hidrogen (vezi tabelul I, pag. 311), cu atît potențialul lui normal este mai negativ și proprietățile lui reducătoare sînt mai pronunțate. Metalelor situate după hidrogen le corespund cationi la care predomină proprietățile oxidante, cu atît mai accentuate cu cît este mai mare valoarea potențialului normal.

În fruntea coloanei se află metalele comune (ușor de oxidat); în partea de jos a coloanei (sub hidrogen) se află metalele seminobile și nobile (greu de oxidat).

Fiecare metal poate acționa ca reducător numai față de ionii altui metal, care se găsește așezat mai jos în seria tensiunilor electrochimice, adică fiecare metal deplasează (precipită) alt metal, așezat după el în seria tensiunilor electrochimice, din soluția ionilor lui. Cu alte cuvinte, un metal mai oxidabil precipită un alt metal mai puțin oxidabil (mai nobil) decît el, din soluția ionilor lui.

De exemplu, zincul metalic sau fierul metalic precipită argintul metalic dintr-o soluție de sare de argint. Dar nu se poate precipita, de exemplu, fierul din soluțiile sărurilor lui cu ajutorul cuprului metalic. Dimpotrivă, fierul metalic precipită cuprul din soluțiile sărurilor lui.

Același lucru se petrece și cu metalele așezate sub hidrogen; un metal situat mai sus descarcă ionii altui metal așezat mai jos.

De exemplu:

$$Cu + Hg^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + Hg$$

Toate metalele care se găsesc deasupra hidrogenului dislocuiesc hidrogenul din acizii diluați; viteza acestei reacții crește de jos în sus, adică de la plumb spre litiu.

De exemplu, fierul metalic se dizolvă în acizi cu degajare de hidrogen, adică fierul reduce ionii H^+ la H_2.

Aceasta se poate reprezenta astfel:

$$\begin{array}{l} Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+} \\ 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \\ \hline Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \end{array}$$

Alte metale (cele așezate sub hidrogen) nu dislocuiesc hidrogenul din acizi, adică nu se dizolvă în acizi cu degajare de hidrogen.

Prin urmare, se vor dizolva în acizi numai acele metale care au o tendință mai mare decît hidrogenul de a se transforma în ioni pozitivi prin cedare de electroni. Această tendință este indicată precis de poziția metalelor respective în seria tensiunilor electrochimice.

La fel ca pentru metale, s-a întocmit o serie a tensiunilor electrochimice și pentru elementele nemetalice. În tabelul II se dau potențialele normale E_0 pentru cîteva dintre ele.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul II

Potențialele normale ale unor elemente nemetalice

Reacția la electrod	Eo (volți)
$Se^{2-} \rightleftarrows Se + 2e$	−0,77
$S^{2-} \rightleftarrows S + 2e$	−0,50
$2J^{-} \rightleftarrows J_2 + 2e$	+0,54
$2Br^{-} \rightleftarrows Br_2 + 2e$	+1,07
$2Cl^{-} \rightleftarrows Cl_2 + 2e$	+1,41
$2F^{-} \rightleftarrows F_2 + 2e$	+2,85

Elementele nemetalice cu caracterul oxidant cel mai energic sînt așezate în partea de jos a tabelului.

Valoarea diferită a potențialelor normale ale halogenilor arată că puterea oxidantă a acestora crește în serie de sus în jos. Ionii unui halogen pot fi oxidați la halogen molecular numai de către alt halogen care se află situat mai jos în seria tensiunilor electrochimice. De aceea, clorul deplasează bromul din bromuri și bromul deplasează iodul din ioduri. Iodul fiind situat în seria tensiunilor electrochimice mai sus decît ceilalți halogeni, nu poate oxida ionii altui halogen. În schimb, iodul poate oxida ionul S^{2-} la sulf elementar, deoarece iodul este așezat mai jos în seria tensiunilor electrochimice sau, ceea ce este același lucru, ionul S^{2-} reduce iodul molecular la anion J^{-}, deoarece el se află așezat mai sus decît iodul în seria tensiunilor electrochimice.

Aceasta se poate reprezenta astfel:

$$(2\ H^{+} + S^{2-}) + J_2 \rightarrow 2\ (H^{+} + J^{-}) + S$$

sau, mai simplu:

$$S^{2-} + J_2 \rightarrow S + 2\ J^{-}$$

În tabelul III se indică potențialele normale (în raport cu electrodul normal de hidrogen) pentru o serie de sisteme oxido-reductoare de ioni, care trec de la forma de valență inferioară la forma de valență superioară.

Tabelul III

Potențialele normale ale unor ioni

Red $\rightleftarrows$ *Ox* + *n* e	Eo (volți)
$Cr^{2+} \rightleftarrows Cr^{3+} + e$	−0,41
$Cu^{+} \rightleftarrows Cu^{2+} + e$	+0,17
$Sn^{2+} \rightleftarrows Sn^{4+} + 2e$	+0,15
$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-} + e$	+0,36
$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e$	+0,77
$Hg_2^{2+} \rightleftarrows 2Hg^{2+} + 2e$	+0,91
$Pb^{2+} \rightleftarrows Pb^{4+} + 2e$	+1,69
$Co^{2+} \rightleftarrows Co^{3+} + e$	+1,84

Din acest tabel se consideră, ca exemple, sistemul Sn^{2+}/Sn^{4+} cu Eo = = + 0,15 v și $Hg_2^{2+}/2Hg^{2+}$ cu Eo = + 0,91 v.

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că sistemul Sn^{2+}/Sn^{4+} este așezat mai sus decît sistemul $Hg_2^{2+}/2Hg^{2+}$, deoarece al doilea sistem are potențialul normal mai pozitiv decît primul sistem.

Deci, ionul stanos este mai reducător decît ionul mercuros sau se poate spune că ionul mercuric este mai oxidant decît ionul stanic. De aceea, clorura stanoasă reduce sărurile mercurice la săruri mercuroase după schema:

$$2\ HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

sau ionic:

$$2\ Hg^{2+} + Sn^{2+} = Hg_2^{2+} + Sn^{4+}$$

Reducerea merge și mai departe (pînă la mercur metalic), deoarece ionul stanos este reducător și față de ionul mercuros, sistemul $Hg_2^{2+}/2Hg$ avînd potențialul normal ($E_o = +0{,}80$ v) mai pozitiv decît al sistemului Sn^{2+}/Sn^{4+}:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$$

Tabelul IV reprezintă o serie a tensiunilor electrochimice care permite să se aprecieze puterea diferiților agenți oxidanți.

Tabelul IV

Potențialele normale a diferiților agenți oxidanți

Red $\rightleftarrows$ *Ox* $+ n\,e$	*Eo* (volți)
$NO + 2\,H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e$	+0,96
$Cr^{3+} + 4\,H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + 7\,H^+ + 3\,e$	+1,30
$Mn^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e$	+1,35
$2Cr^{3+} + 7\,H_2O \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e$	+1,38
$Cl^- + 3\,H_2O \rightleftarrows ClO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e$	+1,45
$Mn^{2+} + 4\,H_2O \rightleftarrows MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e$	+1,52
$Pb^{2+} + 2\,H_2O \rightleftarrows PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e$	+1,69
$O_2 + H_2O \rightleftarrows O_3 + 2\,H^+ + 2\,e$	+2,07

Acest tabel, în care fiecare potențial se referă la reacția de oxidare (conform ecuației de la stînga la dreapta), cît și la reacția de reducere (conform ecuației de la dreapta la stînga) dă o imagine despre puterea diferiților oxidanți.

Cu cît agentul oxidant are un potențial mai pozitiv, deci cu cît este așezat mai jos în serie, cu atît el este un oxidant mai puternic.

Astfel, sistemul PbO_2/Pb^{2+} are potențialul mai mare decît al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+}; deci PbO_2 în mediu acid (HNO_3) oxidează sărurile manganoase la acid permanganic după schema:

$$2\,MnSO_4 + 5\,PbO_2 + 6\,HNO_3 = 2\,HMnO_4 + 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

S-a întocmit și un tabel general cu seria tensiunilor electrochimice pentru toate cazurile (pentru metale, elemente nemetalice, sisteme oxido-reducătoare de ioni care trec de la o formă de valență la alta și pentru alte sisteme mai complicate).

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul general, aceste sisteme sînt așezate în ordinea crescîndă a potențialelor lor normale și el arată că un sistem situat mai jos în serie este oxidant față de altul situat mai sus sau, invers, un sistem așezat mai sus este reducător față de altul așezat mai jos.

Din tabelul general se consideră cîteva sisteme pentru a scoate în evidență faptul că, dacă se ține seama de valorile potențialelor normale ale diferitelor sisteme, se poate ști dinainte dacă o reacție redox poate avea loc sau nu. Iată șase sisteme scoase din tabelul general (vezi tabelul pag. 652).

Tabelul V

Potențialele normale ale diferitelor sisteme redox

	Sistemul	*Eo* volți
1	$S + 2\,e + 2\,H^+ \rightleftarrows H_2S$	+ 0,14
2	$J_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,J^-$	+ 0,54
3	$NO_3^- + 2\,e + 3\,H^+ \rightleftarrows HNO_2 + H_2O$	+ 0,94
4	$HNO_2 + e + H^+ \rightleftarrows NO + H_2O$	+ 0,99
5	$Br_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,Br^-$	+ 1,07
6	$MnO_4^- + 5\,e + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$	+ 1,52

Deoarece HNO_2 se află la o treaptă de oxidație intermediară între NO și HNO_3, el poate funcționa atît ca oxidant cît și ca reducător; acidul azotos funcționează ca oxidant față de reducătorii puternici și ca reducător față de oxidanții puternici.

Se vede că sistemul de la punctul 4 (în care HNO_2 este forma oxidată și NO este forma redusă) se află așezat mai jos în serie și are potențialul normal $Eo = 0{,}99$ v., pe cînd sistemele S/H_2S și $I_2/2I^-$ se află așezate mai sus și au potențialele normale mai mici. De aceea, HNO_2 oxidează H_2S la sulf elementar și anionul I^- la iod elementar I_2, după schemele:

$$\overset{III}{2\,HNO_2} + \overset{II}{H_2S} = \overset{II}{2\,NO} + \overset{o}{S} + 2\,H_2O\ *$$

$$\overset{III}{2\,NaNO_2} + \overset{I}{2\,NaJ} + 2\,H_2SO_4 = \overset{II}{2\,NO} + \overset{o}{J_2} + 2\,Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Acidul azotos pune în libertate iodul din ioduri, dar nu poate pune în libertate bromul din bromuri (adică nu poate oxida anionul Br^- la Br_2), deoarece valoarea potențialului normal al sistemului $Br_2/2Br^-$ ($Eo = 1{,}07$ v) este mai mare decît al sistemului HNO_2/NO ($Eo = 0{,}99$ v.).

De asemenea, HNO_2 nu poate oxida ionul Mn^{2+} la MnO_4^-, deoarece potențialul normal al sistemului HNO_2/NO ($Eo = 0{,}99$ v.) este mai mic decît al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+} ($Eo = 1{,}52$ v.). Dimpotrivă HNO_2 reduce $KMnO_4$, deoarece sistemul NO_3^-/HNO_2 (de la punctul 3), în care NO_3^- este forma oxidată și HNO_2 este forma redusă, se află așezat mai sus în serie decît sistemul MnO_4^-/Mn^{2+} și, după cum s-a arătat, un sistem poate fi oxidat de alt sistem cu potențial mai mare decît al său. De aceea, permanganatul de potasiu în mediu acid oxidează azotiții la azotați după schema:

$$\overset{VII}{2\,KMnO_4} + \overset{III}{5\,NaNO_2} + 3\,H_2SO_4 = \overset{II}{2\,MnSO_4} + K_2SO_4 + \overset{V}{5\,NaNO_3} + 3H_2O$$

* Azotiții în soluție apoasă acidulată funcționează ca acid azotos liber.

Scanned with OKEN Scanner

Din exemplele de mai sus se poate vedea importanța deosebită pe care o prezintă seria tensiunilor electrochimice în practica analitică.

Tabelul VI

Clasificarea reducătorilor și oxidanților în funcție de potențial

Clasificarea	Domeniul potențialului în volți	Exemple
Reducători puternici	$< -0{,}5$	Na, Al, Zn
Reducători mijlocii	$-0{,}5$ până la $\pm 0{,}0$	H_2S, Fe, H_2
Reducători slabi	$\pm 0{,}0$ până la $+ 0{,}5$	Sn^{2+}, Cu, HI
Oxidanți slabi	$+ 0{,}5$ până la $+ 1{,}0$	I_2, Fe^{3+}, Ag^+
Oxidanți mijlocii	$+ 1{,}0$ până la $+ 1{,}5$	CrO_4^{2-}, Cl_2
Oxidanți puternici	$> 1{,}5$	MnO_4^-, O_3, F_2

În acest tabel se dă o clasificare a reductorilor și oxidanților în funcție de mărimea potențialelor lor normale.

VITEZA REACȚIILOR DE OXIDARE-REDUCERE ȘI FACTORII CARE O INFLUENȚEAZĂ

După cum s-a arătat, pentru ca o reacție de oxidare-reducere să poată avea loc, este necesar ca un sistem oarecare să aibă un potențial normal mai mare decît al celuilalt sistem în prezență. Aceasta este o condiție necesară, dar nu suficientă. Pentru ca o reacție de oxidare-reducere să meargă pînă la capăt, trebuie să aibă și o viteză mare, viteză care în foarte multe cazuri este departe de a fi instantanee, așa cum este la reacțiile de neutralizare. Se cunosc sisteme cu potențial ridicat, dar care reacționează ca oxidanți foarte slabi; de exemplu, sistemul $S_2O_8^{2-}/2SO_4^{2-}$ are un potențial foarte ridicat (+2,05 v), dar reacționează cu o viteză atît de slabă, încît potențialul lui poate fi considerat în multe cazuri ca nul.

Viteza de reacție poate fi influențată de mai mulți factori, și anume:

— temperatura;
— concentrația substanțelor;
— structura substanțelor;
— valoarea pH;
— catalizatorii.

Temperatura. Ridicarea temperaturii mărește viteza reacțiilor de oxidare-reducere. De exemplu, acidul sulfuric concentrat oxidează staniul metalic numai la cald:

$$Sn + 4\ H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4\ H_2O.$$

Concentrația. Mărirea concentrației aduce după sine o creștere a vitezei de reacție. De exemplu, acizii sulfuric, azotic, percloric acționează cu o viteză mare ca oxidanți numai în soluții concentrate.

Structura reactanților. Viteza de reacție este cu atît mai mică, cu cît structura reactanților este mai complexă. De exemplu, reacția:

$$2\ Hg^{2+} + Sn^{2+} = Hg_2^{2+} + Sn^{4+}$$

Scanned with OKEN Scanner

are loc cu viteză mare, deoarece se produce printr-un simplu schimb de electroni.

În schimb reacția:

$$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,(COO)_2^{2-} = Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 4\,H_2O$$

decurge mai încet, deoarece necesită schimbarea de structură a ionilor MnO_4^- și $(COO)_2^{2-}$, ceea ce implică un consum mai mare de energie.

Valoarea pH. pH poate interveni direct sau indirect. El intervine direct în viteza de reacție mai ales la oxidanții care conțin oxigen în molecula lor și care consumă ioni H^+ în reacție; cu cît oxidantul conține mai mulți atomi de oxigen, cu atît pH trebuie să aibă o valoare mai mică, adică soluția să fie mai acidă. Așa este cazul cu ionii MnO_4^-, ClO_4^- etc.

Pentru un sistem de tipul:

$$Mn\,O_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$$

potențialul de oxidare-reducere este:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \log \frac{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Această ecuație arată cît de mult este influențată valoarea potențialelor de oxidare-reducere de către concentrația ionilor H^+ din soluție.

În adevăr, pentru $[H^+] = 1$, potențialul normal al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+} este $Eo = 1{,}52$ v. Prin micșorarea acidității, de exemplu pentru $[H^+] = 1\cdot10^{-6}$ (pH = 6), potențialul sistemului scade mult și devine:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{5} \cdot \log (1\cdot10^{-6})^8 = +\,1{,}52 - 0{,}0116\cdot48 = 0{,}96 \text{ v.}$$

Prin urmare, permanganatul de potasiu este un oxidant puternic numai în soluție puternic acidă.

În măsura în care aciditatea scade, proprietățile oxidante scad și ele.

Cînd sistemul oxido-reducător are potențialul mai mare, oxidează cu o viteză mai mare.

Într-o reacție ca aceasta:

$$ClO_4^- + 2\,H^+ + n\ Red \rightleftarrows ClO_3^- + H_2O + nOx$$

viteza de la stînga la dreapta este:

$$v = K\,[ClO_4^-]\cdot[H^+]^2$$

(făcînd abstracție de o eventuală reacție intermediară lentă).

După cum se vede, cu cît concentrațiile ionilor ClO_4^- și H^+ sînt mai mari, cu atît reacția este mai rapidă.

Astfel, compușii oxigenați de tipul ClO_4^- sînt reduși cu atît mai repede, cu cît se află într-un mediu mai acid. Un alt exemplu este sistemul As^V/As^{III}. În mediu destul de acid, As^V poate fi redus repede, pe cînd As^{III} este oxidat încet, afară de reacțiile cu agenți oxidanți extrem de energici (sistemele iodului constituie o excepție, în sensul că ele reacționează cu viteză mare în ambele sensuri). În mediu slab acid sau bazic, As^V nu poate fi redus chiar de către reducătorii puternici, cum este de exemplu zincul metalic, pe cînd As^{III} poate fi oxidat repede.

Scanned with OKEN Scanner

În ce privește reducătorii, aceștia acționează cu viteză mare în mediu alcalin.

pH intervine indirect în reacțiile redox, împiedicînd sau favorizînd formarea de precipitate sau de combinații complexe, care, la rîndul lor, modificînd potențialul sistemelor în prezență, măresc viteza de reacție. De exemplu, dacă se compară potențialele normale ale sistemelor Mn^{3+}/Mn^{2+} ($E_0 = +1{,}51$ v), $Cr_2O_7^{2-}/2\,Cr^{3+}$ ($E_0 = +1{,}36$ v) și NO_2^-/NO ($E_0 = 0{,}99$ v), se vede că nici ionul $Cr_2O_7^{2-}$ și nici ionul NO_2^- nu pot oxida ionul Mn^{2+} la ion Mn^{3+}. Totuși, experimental se constată că în prezența H_3PO_4 sau $(COOH)_2$, cu care ionul Mn^{3+} formează anionii complecși stabili $[Mn(PO_4)_2]^{3-}$ și $[Mn(C_2O_4)_2]^-$, ionul Mn^{2+} este oxidat ușor la Mn^{3+}; potențialul sistemului Mn^{3+}/Mn^{2+} scade mult din cauza micșorării concentrației ionului Mn^{3+}.

La cele arătate mai sus este de adăugat că de multe ori concentrația reactanților este în funcție de pH. De exemplu, în cazul ionului sulfit SO_3^{2-}, concentrația acestuia în soluție va fi cu atît mai mică, cu cît concentrația ionilor H^+ va fi mai mare, adică pH va fi mai mic, deoarece o concentrație mare în ioni H^+ retrogradează disocierea H_2SO_3, deci micșorează concentrația în ioni SO_3^{2-}. Se vede că pH influențează viteza de reacție și sub această formă.

Catalizatorii. Unele reacții lente pot fi accelerate în prezența unor mici cantități dintr-un sistem oxido-reducător convenabil.

Exemplul I. În mediu acid, acidul arsenios (As^{III}) acționează lent asupra unor oxidanți foarte energici, cum sînt sărurile de ceriu tetravalent sau permanganatul de potasiu:

$$1.\ As^{III} + 2\,Ce^{IV} \rightleftarrows As^{V} + 2\,Ce^{III} \qquad \text{(reacție lentă).}$$

În prezența unei cantități mici de iod, viteza de reacție crește; au loc următoarele reacții:

$$2.\ J_2^- + As^{III} \rightleftarrows As^{V} + 2\,J^- \qquad \text{(reacție rapidă)}$$

$$3.\ 2Ce^{IV} + 2\,J^- \rightleftarrows 2\,Ce^{III} + J_2^- \qquad \text{(reacție rapidă)}$$

Cataliza este posibilă în anumite condiții:

a) Sistemul $J_2/_2J^-$ trebuie să aibă un potențial intermediar între potențialele celor două sisteme reactante, pentru ca cele două reacții intermediare să poată avea loc.

b) Sistemul catalizator trebuie să acționeze repede în ambele sensuri. Aci dificultatea a fost de a găsi un sistem care să acționeze repede asupra As^{III}.

Exemplul II. În sistemul:

$$S_2O_8^{2-} + 2\,e \rightleftarrows 2\,SO_4^{2-}$$

ionul $S_2O_8^{2-}$ acționează lent ca oxidant. Potențialul normal calculat este foarte mare ($E_0 = +2{,}05$ v), dar reacția este lentă și cu reducători ca Fe^{2+} (0,76 v), J^- (0,54 v).

Totuși, reacția devine rapidă în prezența Ag^+ pentru a da Ag^{2+} (1,9 v). Ionii Ag^+ și Ag^{2+} acționează amîndoi repede cu numeroase sisteme. În consecință, în prezența ionului Ag^+, persulfatul de potasiu va acționa repede. În felul acesta se pot oxida Mn^{II} la MnO_4^- și Ce^{III} la Ce^{IV}.

Scanned with OKEN Scanner

SOLUȚII TAMPON REDOX

După cum se știe, o soluție care conține un acid slab sau o bază slabă și o sare avînd un ion comun cu acidul sau baza este o soluție tampon, adică este o soluție care funcționează ca un regulator de pH.

În mod asemănător, o soluție care conține în același timp ioni oxidați și ioni reduși este o soluție tampon și funcționează ca un regulator al potențialului soluției:

$$E = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Adăugarea la această soluție a unui oxidant sau a unui reducător, aducînd după sine o variație a raportului $\frac{[Ox]}{[Red]}$, schimbă puțin potențialul. Se spune că soluția este tamponată în ceea ce privește potențialul.

Exemplu. Dacă se consideră o soluție conținînd o sare ferică și o sare feroasă, fiecare din ele în concentrație = 1, în acest caz raportul $\frac{[Ox]}{[Red]} = 1$ și termenul al doilea din expresia de mai sus a potențialului se anulează ($\log 1 = 0$), adică:

$$E = 0{,}76 + 0{,}058 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = 0{,}76 \text{ v.}$$

Presupunînd că se adaugă un reducător puternic, de exemplu ionul Cr^{2+} în concentrație 10^{-1}, se va obține cantitativ:

$$Fe^{3+} + Cr^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + Cr^{3+}$$

$$[Fe^{3+}] = 1 - 0{,}1$$

$$[Fe^{2+}] = 1 + 0{,}1$$

de unde:

$$E = 0{,}76 + 0{,}058 \log \frac{(1 - 0{,}1)}{(1 + 0{,}1)} = 0{,}755 \text{ v.}$$

Potențialul a variat puțin (numai cu 0,005 v) .

Aceeași variație a potențialului se produce dacă se adaugă un oxidant puternic, de exemplu ionul Ce^{4+}, în aceeași concentrație:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \longrightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$Fe^{3+} = 1 + 0{,}1$$

$$Fe^{2+} = 1 - 0{,}1$$

și

$$E = 0{,}76 + 0{,}058 \log \frac{(1 + 0{,}1)}{(1 - 0{,}1)} = 0{,}765 \text{ v.}$$

Asemenea soluții care conțin ioni oxidați și ioni reduși permit să se fixeze practic potențialul de oxidare-reducere la o valoare dată, adică aceste soluții constituie, după cum s-a mai arătat, un regulator de potențial.

Puterea de tamponare va fi maximă cînd [Ox] = [Red]. În acest caz, $E = E_0$ (vezi mai sus), adică atunci cînd în soluție concentrațiile formei reduse și ale formei oxidate sînt în raport echimolecular, puterea de tamponare este maximă și potențialul soluției tampon este egal ca valoare cu potențialul normal al sistemului redox respectiv.

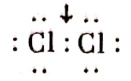
Toate soluțiile conținînd sisteme redox reversibile (Sn^{2+}/Sn^{4+}, Cu^{+}/Cu^{2+}, AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-} etc.) sînt soluții tampon redox

Scanned with OKEN Scanner

După cum se știe, prin dizolvarea clorului în apă se obține apa de clor. Din reacția clorului cu apa rezultă HClO și HCl după schema:

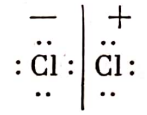
$$Cl_2 + HOH \rightleftharpoons HClO + HCl$$

În această reacție clorul este hidrolizat și pentru a explica formarea HClO și HCl se admite că, în prealabil, are loc polarizarea legăturii covalente dintre cei doi atomi ai moleculei de clor:

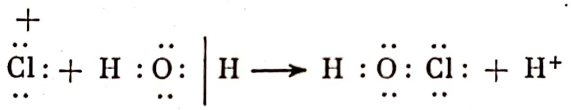


Cu alte cuvinte, dubletul comun de electroni se deplasează spre unul din atomi sub influența atracției pe care o exercită moleculele polare ale apei.

Prin deplasarea dubletului de electroni, un atom de clor posedă un electron în plus față de cei 7 electroni ai săi din stratul exterior și se transformă deci într-un anion, iar celălalt atom de clor are un electron mai puțin în stratul exterior și deci se încarcă pozitiv:



Atomul încărcat pozitiv se combină apoi cu oxidrilul apei, deplasînd ionul H^+:



Ionul H^+ găsește în soluție anionul Cl^-, așa că soluția conține și ionii componenți ai HCl.

Prin urmare, hidroliza clorului este o reacție de oxidare-reducere în care unul din atomii de clor se reduce, acceptînd un electron de la celălalt atom de clor, care se oxidează.

Procesul în care atomi sau molecule de același fel (sau atomi diferiți, dar din aceeași moleculă) unii sînt oxidanți, iar alții sînt reducători, se numește auto-oxido-reducere sau dismutație sau disproporționare.

— La dizolvarea bioxidului de azot NO_2 în apă, se formează întîi HNO_3 și HNO_2, dar acesta din urmă disproporționează mai departe în HNO_3 și NO, așa că dizolvarea NO_2 în apă se poate reprezenta prin ecuația:

$$3\ NO_2 + HOH = 2\ HNO_3 + NO$$

Această ecuație arată că o parte din NO_2 se oxidează pe seama altei părți, care se reduce. Cu alte cuvinte, NO_2 trece într-o formă oxidată și alta redusă.

— Transformarea oxidului de azot, prin încălzire la temperatură înaltă, în azot și bioxid de azot este tot un fenomen de dismutație:

$$4\ NO = N_2 + 2\ NO_2$$

— Sărurile mercuroase în soluții apoase suferă o transformare după schema:

$$Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^{2+} + Hg$$

Scanned with OKEN Scanner

Aceasta arată că între starea mercuroasă și starea mercurică există un echilibru, care poate fi deplasat practic total spre dreapta sau spre stînga în anumite condiții.

Echilibrul indicat este încă un exemplu de auto-oxido-reducere: ionul Hg_2^{2+} trece într-o formă oxidată (ionul Hg^{2+}) și în alta redusă (Hg metalic). Ionul mercuros disproporționează, cu formarea ionului mercuric și a mercurului metalic, deoarece ionul Hg^{2+} este mai stabil decît ionul Hg_2^{2+}.

Un exemplu asemănător este cazul sărurilor cuproase.

Clorura cuproasă disproporționează, trecînd în forma oxidată ($CuCl_2$) și în forma redusă (Cu metalic) după schema:

$$2\ CuCl \rightleftarrows CuCl_2 + Cu$$

Oxidarea sărurilor cuproase la săruri cuprice are loc sub influența oxigenului din aer și, de aceea, pentru păstrarea clorurii cuproase în soluție, se introduce o sîrmă de cupru, cuprul metalic fiind reducător. În felul acesta, echilibrul este deplasat spre stînga și nu se mai formează ioni Cu^{2+}.

În mod asemănător, pentru păstrarea sărurilor mercuroase în soluție, se introduce puțin mercur metalic.

Dintre numeroasele exemple de reacții de dismutație dăm încă unul:

Ionul manganat MnO_4^{2-} (în care manganul este hexavalent) disproporționează, formînd ionul permanganat MnO_4^- (în care manganul este heptavalent) și bioxid de mangan MnO_2 (în care manganul este tetravalent) după schema:

$$2\ MnO_4^{2-} + 4\ H^+ = MnO_4^- + MnO_2 + 2\ H_2O$$

Ecuația chimică arată că ionul MnO_4^{2-} trece într-o formă oxidată și în alta redusă.

Reacția de disproporționare de mai sus se folosește pentru recunoașterea manganului. În acest scop, substanța de analizat se topește cu un amestec oxidant ($Na_2CO_3 + KNO_3$) pe un capac de creuzet, după care se acidulează (ioni H^+ în ecuația chimică) și atunci se observă culoarea violetă a ionului permanganat.

Scanned with OKEN Scanner

INDICATORII

Indicatorii sînt substanţe care suferă schimbări uşor de observat (de exemplu schimbarea de culoare), în funcţie de anumite concentraţii ale ionilor în soluţie. Ei permit deci să se determine aceste concentraţii.

Indicatorii se pot împărţi în cinci mari clase:

— Indicatori acido-bazici (indicatori de pH).
— Indicatori redox.
— Indicatori de precipitare.
— Indicatori de adsorbţie.
— Indicatori complexometrici.

INDICATORI DE pH

Aceşti indicatori „sînt substanţe care se comportă ca acizi slabi sau baze slabe şi care, în forma nedisociată, au altă culoare decît ionii lor“ (teoria ionică a lui Ostwald).

Ţinîndu-se seama de teoria mai nouă a cromoforilor, definiţia lui Ostwald a fost lărgită în felul următor: „Indicatorii acido-bazici sînt în aparenţă acizi slabi sau baze slabe, a căror formă ionogenă are o altă culoare şi o altă structură decît forma lor normală, adică decît forma lor pseudoacidă sau pseudobazică“. Această definiţie cere o precizare:

În cazul unui indicator care funcţionează ca un acid (de exemplu fenolftaleina), forma lui ionogenă nu poate exista decît în mediu alcalin, iar forma lui normală (pseudoacidul) devine un acid numai după ce suferă o transpoziţie intramoleculară. În cazul indicatorilor care funcţionează ca o bază, forma lor normală este o pseudobază, care trece în forma ionogenă respectivă.

În fond, teoria lui Ostwald şi teoria cromoforică (Hantzsch) se completează reciproc.

O sinteză a acestor două teorii a fost făcută de Kohltoff prin teoria lui cromoforo-ionică, după care schimbarea de culoare se datoreşte modificării de structură care se produce o dată cu disocierea electrolitică a indicatorului. Ea explică reversibilitatea schimbării de culoare (disocierea), modificarea spectrului de absorbţie (modificarea de structură), precum şi viteza cu care se schimbă culoarea.

Modificarea unui indicator acido-bazic nu are loc decît pentru un anumit minim de aciditate sau de alcalinitate, adică pentru un anumit minim de concentraţie în ioni H^+ şi HO^- a soluţiei.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se ia ca termen de comparaţie mediul neutru, în care concentraţia ionilor H^+ este 10^{-7}, se constată că pentru unii indicatori acest mediu este puternic alcalin, pe cînd pentru alţii el este net acid. În aceste condiţii este uşor de înţeles ce erori se pot comite printr-o greşită interpretare a faptelor.

La titrările efectuate în prezenţa metiloranjului, cînd acesta îşi schimbă culoarea (pH ~ 4), mediul neutru este încă departe, căci trebuie să se mai adauge o cantitate apreciabilă de bază pentru a se ajunge la schimbarea de culoare a altui indicator, cum este de exemplu albastrul de bromtimol, care îşi schimbă culoarea la pH = 6,8, deci foarte aproape de mediul neutru (pH = 7), şi trebuie să se adauge încă şi mai multă bază pînă la schimbarea de culoare a fenolftaleinei, care se produce la pH ~ 8, adică într-un mediu de 10 000 de ori mai slab acid decît acela în care virează metiloranjul.

Alegerea indicatorului în operaţiile analitice nu este, deci chiar atît de uşoară pe cît s-ar părea şi această alegere prezintă o importanţă deosebită în practica de laborator.

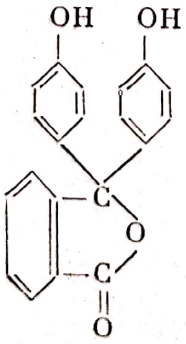
În aparenţă, cînd se titrează o bază cu un acid, sau invers, se formează o sare şi punctul final al reacţiei ar trebui să fie acela în care cantităţile de acid şi bază sînt exact echivalente una faţă de cealaltă şi în care mediul este neutru. Dar sărurile care au un caracter neutru în soluţie apoasă sînt puţine la număr. În adevăr, afară de cazurile cînd acidul şi baza sînt de aceeaşi tărie, soluţia sării formate prin titrare nu este neutră, din cauza hidrolizei, care este mai mult sau mai puţin înaintată, în funcţie de diluare.

Aşadar, indicatorul folosit pentru o anumită titrare trebuie în aşa fel ales, încît culoarea lui să se modifice în momentul cînd concentraţia soluţiei în ioni H^+ este aceea care trebuie să existe în soluţia de sare pură (care ia naştere prin titrare).

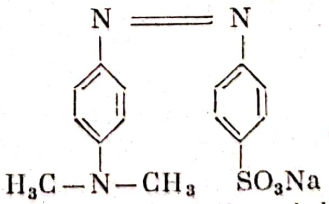
Pentru exactitatea rezultatelor, în practică este de dorit ca sarea astfel formată (prin unirea acidului cu baza) să aibă un grad de hidroliză cît mai mic posibil. De aceea, titrările trebuie să fie făcute totdeauna cu un acid sau o bază tare (HCl, H_2SO_4, NaOH, KOH) (vezi amănunte la metodele de dozare bazate pe reacţia de neutralizare).

Virajul indicatorilor. Dacă se consideră un indicator care funcţionează ca un acid slab şi care se află într-un mediu destul de acid, atunci forma lui normală (nedisociată) există practic singură şi se va observa culoarea lui proprie; în mediul destul de bazic există forma lui ionogenă, de culoare diferită.

Între aceste culori extreme se întinde o zonă în care cele două forme coexistă în proporţii variabile, ceea ce se traduce printr-o trecere progresivă de la o culoare la cealaltă. Iată doi indicatori uzuali:



fenolftaleina



metiloranjul

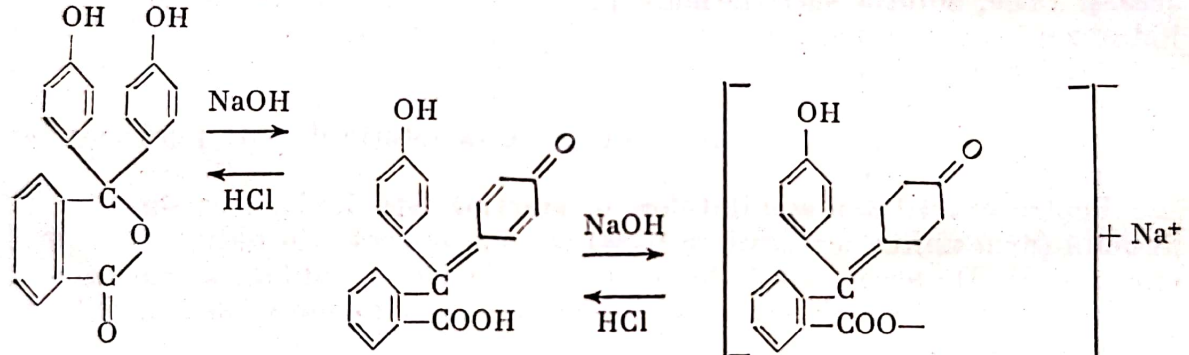
Fenolftaleina este incoloră în soluție acidă și roșie-purpurie în soluție bazică. Metiloranjul este roșu în soluție acidă și galben în soluție bazică.

În cazul acestor doi indicatori, schimbarea culorii se datorește faptului că ionul indicatorului are o culoare diferită de aceea a indicatorului nedisociat.

Considerăm că se folosește fenolftaleina ca indicator la titrarea unui acid tare cu o bază tare (de exemplu, HCl cu NaOH). Soluția fiind la început puternic acidă și fenolftaleina fiind stabilă în mediu acid, structura ei chimică rămîne neschimbată, adică se găsește în forma nedisociată și indicatorul este deci incolor. Adăugînd hidroxid de sodiu, acidul clorhidric consumă baza pînă la completa neutralizare, adică pînă se atinge punctul de echivalență; adăugarea unui mic exces de bază face ca soluția să devină alcalină. În acel moment, fenolftaleina suferă o transformare tautomeră; legătura lactonică se rupe, avînd drept urmare apariția funcției carboxilice și, în același timp, apare o grupare chinoidă, a cărei formare este indicată de apariția unei colorații intens-roșie.

Funcția carboxilică reacționează imediat cu excesul de bază și formează sarea de sodiu a fenolftaleinei. Aceasta se disociază electrolitic imediat, punînd în libertate cationul Na^+ și anionul indicatorului, colorat în roșu intens.

Aceste transformări se pot reprezenta astfel:



Forma lactoidă, nedisociată, incoloră

Forma intermediară, roșie

Forma disociată, cu anionul roșu

Dacă fenomenul se produce invers, adică de la mediul alcalin la mediul acid, un mic exces de ioni H^+ determină transformarea formei ionizate în forma intermediară, care trece apoi în forma lactoidă și soluția se decolorează.

Prin urmare, reacția este reversibilă și, ca urmare, la starea de echilibru va exista o anumită concentrație de formă lactoidă și de formă ionică. Constanta de echilibru poate fi calculată (vezi mai departe).

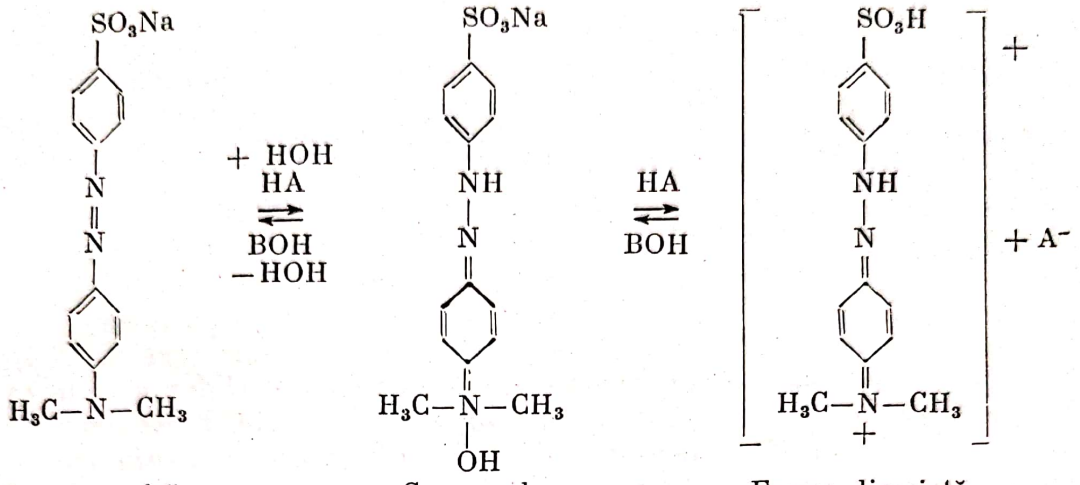
Metiloranjul în stare solidă este o moleculă cromogenă; culoarea se datorește prezenței unui cromofor, care este grupul azoic —N=N—.

În soluție alcalină metiloranjul este în forma lui azoică, galbenă. Forma aceasta există în tot timpul cît se titrează soluția alcalină cu acid pînă la punctul de echivalență. După ce se atinge acest punct, un mic exces de acid determină transformarea tautomeră a indicatorului; se formează un compus indaminic cu caracter bazic, colorat în roșu. Datorită bazicității lui, compusul indaminic reacționează imediat cu excesul de acid, pentru a da o sare formată dintr-un cation indaminic roșu și anionul acidului care a

servit la titrare. În felul acesta se produce virajul indicatorului de la galben la roșu.

Dacă fenomenul se petrece invers, de la acid la alcalin, un mic exces de ioni HO^- introduși cu baza, după punctul de echivalență, face ca forma ionizată să treacă în forma intermediară și aceasta în forma azoică, normală.

Aceste transformări se pot reprezenta astfel:



Forma azoică, galbenă

Compusul indaminic bazic, roșu

Forma disociată, cu cationul indaminic roșu

Orice indicator trebuie să îndeplinească anumite condiții, și anume:

1. Indicatorul să funcționeze reversibil, adică să treacă de la o culoare la alta.
2. Coeficientul de solubilitate a indicatorului să fie destul de mare pentru ca soluția să fie destul de colorată.
3. Indicatorul să-și modifice culoarea la adăugare de cantități foarte mici de acid sau de bază.
4. Schimbarea de culoare să se producă într-un interval de pH cît mai mic (să se observe cît mai ușor).
5. Schimbarea de culoare să poată fi sezisată cu ușurință, chiar la concentrații foarte mici de indicator.
6. Indicatorul să nu sufere alterări sub influența apei, luminii, oxigenului și bioxidului de carbon din aer.

Domeniul de viraj. Dacă indicatorul este un acid slab HIn (cazul general), el se disociază în soluție astfel:

$$HIn \rightleftharpoons In^- + H^+$$

Molecula HIn (nedisociată) are o culoare de aciditate, iar anionii In^- au o culoare de alcalinitate.

Dacă soluția în care se introduce indicatorul este acidă, firește că disocierea indicatorului este retrogradată și soluția ia culoarea lui de aciditate. Dimpotrivă, o soluție alcalină favorizează disocierea indicatorului și soluția ia culoarea lui de alcalinitate.

Dacă la echilibrul de mai sus se aplică legea maselor, se obține expresia constantei de disociere a indicatorului:

$$\frac{[In^-]\cdot[H^+]}{[HIn]} = K_H$$

care indică raportul dintre concentrația ionilor și concentrația moleculelor nedisociate.

Deoarece ionii H^+ sînt incolori, iar indicatorii sînt colorați, culoarea soluției va depinde, evident, de raportul dintre cele două forme In^- și HIn (care, la rîndul lui, va depinde de concentrația ionilor H^+) conform cu relația:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]}$$

Dacă se titrează un acid cu o bază, în timpul titrării pînă la punctul de echivalență indicatorul se află în prezența unui exces de acid; disocierea lui este retrogradată și valoarea raportului $\frac{[In^-]}{[HIn]}$ este mai mică. În acest caz, soluția are culoarea formei HIn, căci aceasta predomină.

După echivalență, raportul are o valoare mai mare, deoarece predomină anionul In^-, deci predomină culoarea anionului.

Dacă se titrează o bază cu un acid, fenomenul decurge invers.

Întrucît virajul indicatorilor acizi constă în transformarea moleculelor HIn în anioni In^-, sau invers, acest viraj are loc treptat și depinde de capacitatea ochiului de a sezisa diferența. După cum se știe, acest domeniu al concentrației ionilor H^+, respectiv de pH, se numește *domeniu (interval) de viraj*. Acest interval are o semnificație practică, fiindcă el fixează și limitează totodată serviciile pe care le pot aduce indicatorii.

Mărimea intervalului de viraj diferă de la un indicator la altul.

În general, ochiul poate distinge culoarea de alcalinitate (In^-) de culoarea de aciditate (HIn), cînd aproximativ 10% din indicator este transformat în anioni In^-.

În acest caz:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1}{10} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]}$$

de unde:

$$[H^+] = K_{HIn} \cdot 10$$

și aplicînd logaritmii cu semn schimbat:

$$-\log [H^+] = -\log K_{HIn} - 1$$

$$pH = pK_{HIn} - 1$$

Deci, limita inferioară a domeniului de viraj este la o valoare a pH egală cu o unitate mai mică decît valoarea exponentului constantei de disociere a indicatorului.

De asemenea, ochiul poate distinge culoarea de aciditate de cea de alcalinitate, cînd mai rămîn aproximativ 10% molecule nedisociate de indicator.

În acest caz:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{10}{1} = \frac{K_{HIn}}{[H^+]}$$

de unde:

$$[H^+] = \frac{K_{HIn}}{10}$$

Scanned with OKEN Scanner

și prin aplicarea logaritmilor cu semn schimbat:

$$-\log [H^+] = -\log K_{HIn} + 1$$

$$pH = pK_{HIn} + 1$$

Deci, limita superioară a domeniului de viraj este la o valoare a pH egală cu o unitate mai mare decît exponentul constantei de disociere a indicatorului.

În concluzie, *virajul unui indicator acido-bazic se produce, în general, într-un interval de două unități de pH*, ceea ce se verifică experimental.

Din moment ce limita inferioară a domeniului de viraj poate fi sezisată cînd 10% din indicator este transformat în ioni, iar limita superioară cînd 10% din indicator se mai află sub formă nedisociată, rezultă că în momentul cînd cele două forme In^- (disociată) și HIn (nedisociată) sînt în concentrații egale, adică atunci cînd 50% din indicator este transformat, schimbarea de culoare este la jumătate, și în acest caz:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 1 = \frac{K_{HIn}}{[H^+]}$$

$$[H^+] = K_{HIn} \text{ și } pH = pK_{HIn}$$

de unde se vede că centrul domeniului de viraj se găsește la o valoare a pH egală cu valoarea exponentului constantei de disociere a indicatorului.

Valoarea constantei de disociere a indicatorului corespunde concentrației în ioni H^+, pentru care el prezintă culoarea intermediară între cele două culori extreme, corespunzătoare formei nedisociate și formei disociate. De aici posibilitatea de a calcula constanta de disociere a indicatorului.

De exemplu, metiloranjul colorează în roșu o soluție cu pH $\sim$ 3, în portocaliu o soluție cu pH $\sim$ 4, în galben o soluție cu pH $\sim$ 5. Culoarea portocalie este culoarea intermediară între roșie și galbenă și aceasta apare cînd 50% din indicator este disociat, adică la pH = 4, la care corespunde $[H^+] = 10^{-4}$.

Deci: $[H^+] = K_{HIn} = 10^{-4}$

adică valoarea constantei de disociere a indicatorului este egală cu 10^{-4} iar valoarea pK_{HIn} se află aplicînd logaritmii cu semn schimbat:

$$pH = pK_{HIn} = 4$$

Cele arătate pentru indicatorii acizi sînt valabile și pentru indicatorii bazici:

$$InOH \rightleftarrows In^+ + HO^-$$

$$\text{și } \frac{[In^+]\cdot[HO^-]}{[InOH]} = K_{InOH} \quad \text{respectiv } \frac{[In^+]}{[InOH]} = \frac{K_{InOH}}{[HO^-]}$$

În acest caz, limitele domeniului de viraj sînt:

$$pOH = pK_{InOH} - 1 \text{ și } pOH = pK_{InOH} + 1$$

Dacă $[InOH] = [In^+]$, atunci $pOH = pK_{InOH}$

Deci: $pH + pOH = 14$ și $pH = 14 - pK_{InOH}$

Scanned with OKEN Scanner

În practica analitică se întrebuințează un mare număr de indicatori, al căror domeniu de viraj acoperă toată gama valorilor de pH, de la 1 pînă la 13.

Figura 30 reprezintă o schemă care dă variațiile de culoare și domeniile de pH pentru un număr de indicatori.

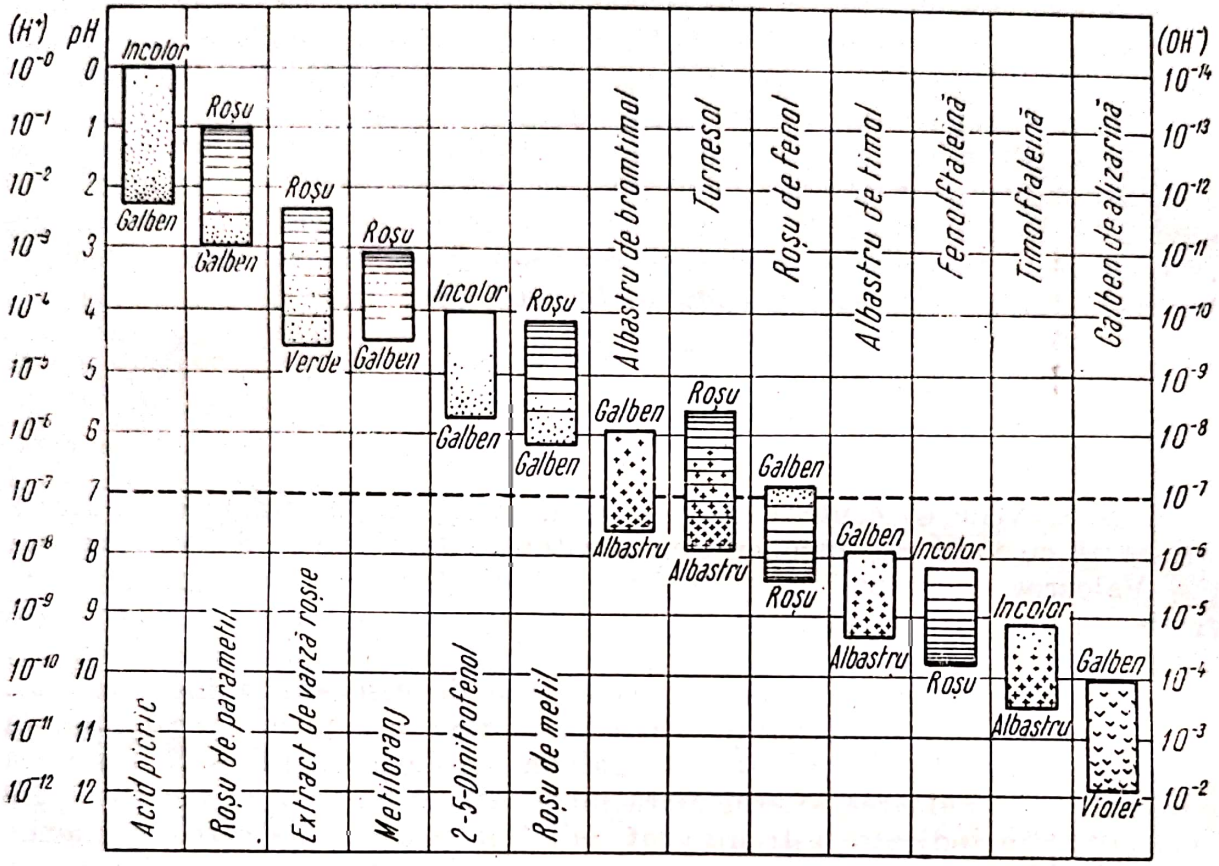


Fig. 30. — Domeniile de viraj al cîtorva indicatori acido-bazici.

ERORI DATORITE INDICATORILOR DE pH

S-a arătat că virajul indicatorilor nu se produce la un pH fix, ci că fiecare indicator posedă un domeniu de viraj care se întinde pe un interval de aproximativ două unități de pH. În acest interval se face eroarea datorită indicatorului.

De exemplu, se titrează un acid tare cu o bază tare, folosind ca indicator metiloranjul.

Acest indicator virează la pH $\sim$ 4, în timp ce punctul de echivalență este la pH = 7. Mai rămîne deci acid netitrat, căci abia la pH = 7 toată cantitatea de acid este neutralizată.

Procentul de acid rămas netitrat, adică eroarea de indicator, este dat de relația:

$$E = \frac{v}{V} \cdot \frac{[H^+]}{n} \cdot 100$$

v = volumul final al soluției după titrare.
V = volumul de reactiv adăugat.
$[H^+]$ = concentrația ionilor H^+ în momentul cînd virează indicatorul (la punctul final al titrării).
n = normalitatea soluției.

Dacă se iau 50 ml soluție normală de HCl, pentru titrare se va adăuga 50 ml soluție normală de NaOH, în care caz volumul reactivului de adăugat este V = 50; volumul final al soluției este v = 100 (în prezența metiloranjului). Indicatorul virează la pH ~ 4, pentru care $[H^+] = 10^{-4}$.

Se introduc aceste valori în formulă și se obține:

$$E = \frac{100}{50} \cdot \frac{10^{-4}}{1} \cdot 100 = 0{,}02\% \text{ (procentul de acid rămas netitrat)}$$

Dacă soluția este 0,1 n, eroarea este de 10 ori mai mare, adică 0,2%, iar dacă soluția este 0,01 n, eroarea crește încă de 10 ori, adică este 2%.

Rezultă că pentru titrarea unui acid tare, în soluție 0,01 n, nu se poate întrebuința metiloranjul ca indicator, dar se poate folosi roșul de metil sau fenolftaleina, care virează mult mai aproape de punctul de echivalență.

Dacă se folosește roșul de metil, se ține seama că acest indicator are limita superioară a domeniului de viraj la pH = 6 pentru care $[H^+]=10^{-6}$.

Deci, în acest caz, eroarea de indicator este:

$$E = \frac{v}{V} \cdot \frac{[H^+]}{0{,}01} \cdot 100 = \frac{100}{50} \cdot \frac{10^{-6}}{10^{-2}} \cdot 100 = 0{,}02\%$$

La titrarea unui acid slab cu o bază tare, relația de mai sus, care se aplică la titrarea acizilor tari cu baze tari, nu mai este valabilă.

S-au stabilit relații și pentru aceste cazuri, dar este mai comod să se folosească tabelele întocmite pentru o serie de acizi slabi cu constante de disociere diferite, tabele în care se indică pH la punctul de echivalență și cel care corespunde momentelor învecinate, adică 0,2% înainte și 0,2% după punctul de echivalență.

Tabelul I

pH înainte (0,2%) la și după (0,2%) punctul de echivalență pentru diferiți acizi

Constanta de disociere a acidului	Soluții n			Soluții 0,1 n			Soluții 0,01 n		
	pH 0,2% înainte de echivalență	pH la echivalență	pH 0,2% după echivalență	pH 0,2% înainte de echivalență	pH la echivalență	pH 0,2% după echivalență	pH 0,2% înainte de echivalență	pH la echivalență	pH 0,2% după echivalență
10^{-3}	5,3	8,3	11,0	5,6	6,8	10,0	5,7	7,35	9,0
10^{-4}	6,5	8,8	11,0	6,6	8,3	10,0	6,7	7,85	9,0
10^{-5}	7,5	9,3	11,0	7,6	8,8	10,0	7,7	8,35	9,0
10^{-6}	8,5	9,8	11,0	8,6	9,3	10,0	8,57	8,85	9,14
10^{-7}	9,5	10,3	11,0	9,56	9,8	10,15	9,25	9,35	9,46
10^{-8}	10,44	10,8	11,1	10,21	10,3	10,42	9,83	9,85	9,87
10^{-9}	11,16	11,3	11,39	10,78	10,8	10,82	10,35	10,35	10,35
10^{-10}	11,76	11,8	11,85						

Scanned with OKEN Scanner

Din cifrele cuprinse în tabelul I rezultă, de exemplu, că în soluții 0,1 *n* se pot titra la fenolftaleină, sau la timolftaleină, acizii cu $K \geqslant 10^{-6}$, iar acizii cu $K \geqslant 10^{-3}$ se pot titra folosind o soluție de comparație (o soluție-tampon corespunzătoare sau o soluție conținînd sarea de sodiu a acidului considerat).

În aceste condiții se poate doza, de exemplu, acidul dietil-barbituric (veronalul) cu $K = 3 \cdot 10^{-7}$.

Acidul boric ($K \sim 6 \cdot 10^{-10}$), acidul cianhidric ($K = 7 \cdot 10^{-10}$) și fenolul ($K = 2 \cdot 10^{-10}$) se pot titra folosind o soluție de comparație, care poate fi sarea de sodiu a acidului respectiv, la concentrația 0,5 *n*. Indicatorul potrivit este nitramina (pH = 11—13,5). Titrarea se face cu o exactitate de 0,5—1% (pentru alte date vezi volumul al II-lea).

FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ INTERVALUL DE VIRAJ

Factorii care au influență asupra domeniului de viraj al indicatorilor sînt: concentrația indicatorului, temperatura, sărurile neutre, dizolvantul, coloizii.

Concentrația indicatorului. În cazul în care se folosesc indicatori în concentrație mai mare decît este necesar, aceștia consumă și ei o parte din reactiv.

Influența concentrației este importantă, mai cu seamă în cazul indicatorilor unicolori, la care intensitatea culorii de viraj crește cu concentrația indicatorului, în conformitate cu legea Beer, dacă limita lui de solubilitate nu a fost atinsă.

De exemplu, fenolftaleina are un început de viraj (culoarea roz) între pH = 8,2 și pH = 9,2, după cum soluția este mai concentrată sau mai diluată în indicator; cu cît concentrația fenolftaleinei este mai mică, cu atît pH la care apare culoarea este mai mare (pînă la pH = 9,2), și invers (într-o soluție saturată de fenolftaleină culoarea apare la pH = 8,2).

În cazul indicatorilor bicolori, influența concentrației depinde de mai mulți factori, cum sînt raportul dintre intensitățile de culoare a celor două forme (de aciditate și de alcalinitate) și solubilitatea acestor forme.

Temperatura. Intervalele de viraj indicate în manualele de specialitate se referă la temperatura obișnuită.

Întrucît valoarea produsului ionic al apei K_{H_2O} crește foarte mult cu temperatura, este evident că intervalul de viraj al indicatorilor se va modifica prin ridicarea temperaturii. În general, domeniul de viraj al indicatorilor se îngustează prin ridicarea temperaturii.

Tabelul II

Comportarea cîtorva indicatori la creșterea temperaturii

Indicatorul	Domeniul de viraj la 18°	Domeniul de viraj la 100°
Galben de metil (B)	pH = 2,9 — 4,0	pH = 2,3 — 2,6
Metiloranj (B)	pH = 3,1 — 4,4	pH = 2,5 — 3,7
Roșu de metil (A)	pH = 4,4 — 6,2	pH = 4,0 — 6,0
Fenolftaleină (A)	pH = 8,2 — 10,0	pH = 8,0 — 9,6

Indicator bazic (B) Indicator acid (A)

Scanned with OKEN Scanner

Din tabelul II se vede că indicatorii acizi nu-și schimbă în mod apreciabil intervalul de viraj, pe cînd cei bazici își micșorează simțitor intervalul lor de viraj, fapt ușor de explicat, dacă se ține seama de relația:

$$\frac{[In^+]}{[InOH]} = \frac{K_{InOH}}{K_{H_2O}} \cdot [H^+]$$

Constanta indicatorului bazic K_{InOH} variază puțin, pe cînd produsul ionic al apei K_{H_2O} crește foarte mult cu temperatura, astfel că intervalul de viraj se deplasează spre domeniul acid.

În cazul în care este necesar să se încălzească sau să se fiarbă soluția de titrat, se va putea evita eroarea de indicator datorită temperaturii, dacă soluția va fi adusă prin răcire la temperatura camerei, după care se va putea continua titrarea.

Sărurile neutre. Se știe că interacțiunea ionilor în soluție se intensifică pe măsură ce concentrația acesteia în electroliți crește (vezi Tăria ionică) și urmarea este o deplasare a domeniului de viraj al indicatorului. Acțiunea sărurilor neutre asupra disocierii indicatorilor în soluții diluate este mică, respectiv pH la care are loc schimbarea de culoare este puțin deplasat (eroare salină neglijabilă). În cazul în care corecția de pH care trebuie efectuată este mai mare decît $\pm 0{,}25$ unități de pH, eroarea salină a indicatorului nu poate fi trecută cu vederea (la indicatorii coloidali, cum este de exemplu roșul de Congo, sărurile neutre provoacă alterări importante).

În tabelul III se indică erorile saline pentru un număr de indicatori.

Tabelul III

Erorile saline pentru unii indicatori

Indicatorul	Concentrația sării (normalitatea)	Eroarea salină	Indicatorul	Concentrația sării (normalitatea)	Eroarea salină
Albastru brom-fenol	0,25	— 0,19	Para-nitrofenol	0,1	— 0,06
	0,5	— 0,40		0,5	— 0,05
	1,0	— 0,50	Purpură brom-crezol	0,5	— 0,25
Albastru brom-timol	0,1	— 0,05	Roșu de Congo	0,5	— 0,50
	0,6	— 0,19	Roșu crezol	0,5	+ 0,20
Azolitmină	0,5	— 0,55	Roșu fenol	0,5	— 0,15
Fenolftaleină	0,5	— 0,17	Roșu metil	0,1	— 0,08
Galben de metilen	0,1	— 0,08		0,5	+ 0,10
	1,0	+ 0,09	Roșu neutru	0,6	+ 0,12
Metiloranj	0,25	— 0,09			
	0,5	— 0,05			

Pentru a evita neajunsurile cauzate de acțiunea sărurilor neutre asupra indicatorilor, titrările trebuie făcute întrebuințînd soluții de comparație (cu un conținut în sare neutră egal cu acela al probei de titrat).

Dizolvantul. Cele arătate pînă aici se referă la comportarea indicatorilor în soluții apoase.

Dacă se folosesc alți dizolvanți, se constată o influență a dizolvantului asupra intervalului de viraj și asupra sensibilității indicatorului.

Scanned with OKEN Scanner

De exemplu, dacă se întrebuinţează ca dizolvant alcoolul, acesta are o constantă dielectrică mai mică (25) decît a apei (80) şi, ca urmare, constanta de disociere a indicatorului va fi micşorată. În felul acesta, indicatorii acizi devin mai sensibili faţă de ionii H^+ (indiferent dacă indicatorul este sensibil la acizi sau baze), iar indicatorii bazici devin mai puţin sensibili faţă de ionii H^+, în soluţii alcoolice.

În plus, alcoolul are asupra indicatorilor şi o influenţă optică, în sensul că modifică nuanţa de culoare a formei acide sau bazice. De exemplu, culoarea de alcalinitate a fenolftaleinei ia în soluţie alcoolică o nuanţă violacee şi chiar albastră-violetă.

Curbele de absorbţie au, în cazul soluţiilor alcoolice, cu totul altă formă decît în cazul soluţiilor apoase.

După cît se pare, între indicator şi dizolvant are loc o reacţie de care ar trebui să se ţină seama.

Materiile proteice şi coloizii. Comportarea indicatorilor în prezenţa materiilor proteice şi a coloizilor este, în general, diferită de aceea pe care o au în absenţa acestor substanţe.

Datorită caracterului lor amfoter, materiile proteice pot să se combine cu coloranţii acizi sau bazici. Coloizii au o mare putere de adsorbţie.

În general, dacă coloidul are sarcină pozitivă, se vor folosi indicatori al căror cation nu va fi adsorbit (deci se vor întrebuinţa indicatori bazici). Dacă coloidul are sarcină negativă, se vor utiliza indicatori al căror anion nu va fi adsorbit (se vor folosi deci indicatori acizi).

În prezenţa materiilor proteice, coloranţii azoici (în cea mai mare parte) sînt cu totul inutilizabili, de asemenea şi roşul de Congo. Violetul de metil este puţin influenţat. Ftaleinele dau rezultate bune în prezenţa produşilor de degradare a materiilor proteice, dar sînt inutilizabile cînd este vorba de materiile proteice ca atare. Un singur indicator este utilizabil în toate cazurile: p-nitrofenolul (Sörensen a arătat că influenţa materiilor proteice este cu atît mai slabă, cu cît structura indicatorului este mai simplă).

ALŢI INDICATORI DE pH, ACIDO-BAZICI

În afară de schimbarea de culoare (indicatori de culoare), se mai folosesc în practica analitică volumetrică:

— schimbarea de fluorescenţă (indicatori fluorescenţi);
— apariţia sau dispariţia unui precipitat (indicatori turbidimetrici);
— adsorbţia de coloranţi pe un precipitat (indicatori de adsorbţie).

Indicatorii fluorescenţi îşi schimbă fluorescenţa în funcţie de concentraţia în ioni H^+ a soluţiei, respectiv în funcţie de pH al soluţiei. Aceşti indicatori sînt utilizabili în lumină ultravioletă; ei permit uneori determinarea pH în soluţii colorate, ceea ce constituie un mare avantaj în practică.

Unii indicatori fluorescenţi nu au un domeniu de viraj, ci un punct de viraj, iar alţii au un domeniu de viraj mai îngust decît indicatorii acido-bazici de culoare.

Unii indicatori sînt în acelaşi timp indicatori de culoare şi fluorescenţi (de exemplu albastru de timol, roşu de fenol).

Scanned with OKEN Scanner

Prezența în soluția de titrat a unor oxidanți, ca ionii NO_2^-, NO_3^-, sau a unor reducători, ca ionii Cl^-, Br^-, J^-, împiedică funcționarea normală a indicatorilor fluorescenți. În asemenea cazuri se lucrează cu o soluție de comparație.

Tabelul IV

Indicatori de fluorescență

Indicatorul	Interval de viraj	Schimbarea fluorescenței de la	la
Tetrabromfluoresceina	0,0—0,3	incolor	galben-portocaliu
Benzoflavina	0,3—1,4	galben	verde
Esculina	1,5	violet slab	albastru intens
Albastru timol	2,0	incolor	portocaliu strălucitor
β-Naftilamina	2,8—4,4	incolor	violet
Acidul salicilic	2,5—4,0	incolor	albastru-negru
Flavina	2,4—4,0	incolor	galben-verzui
Acidul α-naftilamin-4-sulfonic	3,0—4,0	incolor	violet
Chinina	3,8—4,0	albastru intens	violaceu slab
Fluoresceina	3,8—4,3	albastru	verde intens
Eozina	3,9—4,4	incolor	galben-verzui
Diclorfluoresceina	4,0—6,6	albastru	verde intens
Acridina	4,85—4,95	verde intens	albastru violaceu
β-Naftol	6,0—8,0	incolor	albastru
Roșu neutral	6,8	violet slab	portocaliu roșiatic
Roșu fenol	6,8—8,4	galben-verzui	violet
Umbeliferona	6,6—8,0	incolor	verde intens
β-Metilumbeliferona	7,0	violet slab	albastru intens
Azolitmina	7,0—8,0	incolor	albastru
Acidul rozolic	7,0—8,2	incolor	violet
Alizarinsulfonatul de sodiu	8,0	galben	roșu intens
β-Naftol	8,5—9,5	violet slab	albastru violaceu
Chinina	9,0	violaceu	incolor
Metilesculetina	9,0—10,0	albastru	verde
Dibromdinitrofluoresceina	10,5—14,0	incolor	galben-portocaliu
Acidul α-naftionic	12—13	galben strălucitor	galben slab
Cotarmină	12,5	galben	albastru

Indicatorii turbidimetrici își schimbă brusc solubilitatea, respectiv stabilitatea lor scade sau crește brusc, în funcție de o anumită valoare a pH. În general, acești indicatori sînt coloizi, care coagulează la un anumit pH și, în felul acesta, ei permit observarea punctului de echivalență la titrări bazate pe reacția de neutralizare.

Unii indicatori turbidimetrici au pH de coagulare în domeniu puternic bazic, ceea ce permite întrebuințarea lor la titrarea acizilor foarte slabi, cum sînt acidul boric ($K_a = 6 \cdot 10^{-10}$), acidul arsenios ($K_a = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$), fenolul ($K_a = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$) și, prin aceasta, domeniul de aplicații al analizei chimice se lărgește mult.

Tabelul V

Indicatori turbidimetrici

Indicatorul	Modul de întrebuințare pentru 25 ml	Interval de viraj	pH de coagulare
Izonitrozo-acetil-o-amino-azobenzen	0,15 ml soluție alcoolică 1%	9,00— 9,23	9,00
p-toluen-azo-izonitrozo-acetil-o-toluidină	0,25 ml soluție alcoolică 0,5%	9,24—9,35	9,24
m-toluen-azo-izonitrozo-acetil-o-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	9,30—9,40	9,30
Izonitrozo-acetil-p-amino-azobenzen	0,6 ml soluție alcoolică 1%	10,80—11,00	10,80
m-toluen-azo-izonitrozo-acetil-m-toluidină	0,3 ml soluție alcoolică 1%	11,07—11,38	11,07
p-toluen-azo-izonitrozo-acetil-m-toluidin	0,3 ml soluție alcoolică 1%	11,43—11,48	11,43
p-toluen-azo-izonitrozo-acetil-p-toluidină	0,6 ml soluție alcoolică 1%	11,30—11,74	11,30

Indicatorii de adsorbție se pot întrebuința în cazurile în care nu se obțin rezultate bune cu indicatorii obișnuiți.

Întrebuințarea acestor indicatori se bazează pe însușirea unor săruri metalice de a precipita la un anumit pH sub formă de hidroxizi, care adsorb indicatorul în același timp cu schimbarea culorii.

De exemplu, galbenul de tiazol, în prezența ionilor Mg^{2+}, se adsoarbe pe $Mg(OH)_2$ care se formează la pH $\sim$ 11, trecînd de la galben la roșu (soluția de indicator trebuie să conțină 0,3 g substanță și 0,5 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ în 100 ml alcool, din care se folosesc 3—4 picături pentru 20 ml soluție de titrat).

Acest indicator se poate întrebuința la titrarea acizilor cu $K_a \geqslant 10^{-8}$ (eroare de dozare 0,2%) și chiar a acizilor cu $K_a = 10^{-9}$ (eroare de dozare sub 0,5%). Dozări de acest fel, cu o asemenea exactitate, nu sînt posibile cu indicatorii obișnuiți.

Din aceeași categorie de indicatori fac parte fluoresceina și eozina. Sărurile de sodiu ale acestora se întrebuințează la titrarea acizilor tari în prezența unei sări de staniu — Sn^{2+} (se poate folosi și o sare de plumb). La pH $\sim$ 5,5 se precipită $Sn(OH)_2$ și în acel moment culoarea soluției trece, în prezența eozinei, de la roșu închis la violet, iar în prezența fluoresceinei, de la verde închis la roșu-gălbui, o dată cu adsorbția pe $Sn(OH)_2$.

Domeniul de viraj al indicatorilor acido-bazici de adsorbție este în general foarte mic.

Amănunte cu privire la indicatorii acido-bazici fluorescenți, turbidimetrici și de adsorbție se găsesc în volumul al II-lea.

Scanned with OKEN Scanner

AMESTECURI DE INDICATORI (INDICATORI MICȘTI)

Deoarece indicatorii nu virează la un pH fix, ci între anumite limite de pH, întrebuințarea lor în practică prezintă uneori dificultăți. Este evident că prin îngustarea domeniului de viraj schimbarea de culoare se va observa mai ușor, adică se va mări exactitatea titrării, și acest lucru se realizează folosind amestecuri de indicatori în anumite proporții. Amestecurile de indicatori prezintă nuanțe de culori care dau contraste mai puternice la anumite valori de pH.

În tabelul VI se dau cîteva amestecuri de indicatori cu domenii de viraj diferite, pentru a se putea alege după nevoie.

Un indicator se poate amesteca și cu un colorant indiferent, numai spre a se putea obține un contrast mai evident.

Tabelul VI

Amestecuri de indicatori

Amestecul de indicatori	pH	Schimbarea culorii de la	pînă la	Observații
I. 1 p. galben dimetil 0,1% în alcool + 1 p. albastru de metilen 0,1% în alcool	3,25	albastru violet	verde	La pH = 3,2 este albastru; la pH = 3,4 este verde. Se păstrează în sticlă brună
II. 1 p. metiloranj 0,1% în apă + 1 p. indigocarmin 0,25% în apă	4,1	violet	verde	Se folosește mai ales cînd se lucrează la lumină artificială. Se păstrează în sticle brune
III. 1 p. verde pe bromcrezol 0,1%, sarea de sodiu în apă + 1 p. metiloranj 0,02% în apă	4,3	portocaliu	albastru-verde	Galben la pH = 3,5, galben-verzui la pH = 4,05, verde slab la pH = 4,3
IV. 3 p. albastru pe bromcrezol 0,1% în alcool + 1 p. roșu de metil 0,2% în alcool	5,1	roșu	verde	Schimbarea culorii este foarte netă
V. 1 p. roșu de metil 0,2% în alcool + 1 p. albastru de metilen 0,1% în alcool	5,4	roșu-violet	verde	Roșu violet la pH = 5,2; albastru murdar la 5,4; verde murdar la 5,6. Se păstrează în sticle brune
VI. 1 p. verde de bromcrezol 0,1% în apă — sarea de sodiu + 1 p. alizarin sulfonat de sodiu 0,1% în apă	5,6	violet	galben-verzui	La pH = 5,6 este roșu-brun
VII. 1 p. roșu neutral 0,1% în alcool + 1 p. albastru de metilen 0,1% în alcool	7,0	violet-albastru	verde	La pH = 7 este albastru-violet. Indicator foarte bun. Se păstrează în sticle brune.
VIII. 1 p. albastru de bromtimol — sarea de sodiu 0,1% în apă + 1 p. roșu fenol — sarea de sodiu 0,1% în apă	7,5	galben	violet	La pH = 7,2 verde murdar; la pH = 7,4 violet palid; la pH = 7,6 violet puternic. Indicator foarte bun
IX. 1 p. roșu crezol — sarea de sodiu 0,1% + 3 p. albastru timol — sarea de sodiu 0,1% în apă	8,3	galben	violet	La pH = 8,2 roz; la pH = 8,4 violet net. Indicator foarte bun
X. 1 p. albastru timol — sarea de sodiu 0,1% în alcool 50% + 3 p. fenolftaleină 0,1% în alcool 50%	9,0	galben	violet	La pH = 9,0 este verde

Scanned with OKEN Scanner

(continuare tabelul VI)

Amestecul de indicatori	pH	Schimbarea culorii de la	pînă la	Observaţii
XI. 2 p. fenolftaleină 0,1% în alcool 50% + 1 p. naftolftaleină 0,1% în alcool 50%	**9,6**	roz-slab	violet	La pH = 9,6 este verde
XII. 1 p. fenolftaleină 0,1% în alcool + 1 p. timolftaleină 0,1% în alcool	**9,9**	incolor	violet	La pH = 9,6 este roz; la pH = 10,0 este violet
XIII. 1 p. fenolftaleină 0,1% în alcool + 2 p. albastru de Nil 0,2% în alcool	**10,0**	albastru	roşu	La pH = 10 este violet. Indicator foarte bun.
XIV. 2 p. timolftaleină 0,1% în alcool + 1 p. galben de alizarină 0,1% în alcool	**10,2**	galben	violet	Viraj net
XV. 2 p. albastru de Nil 0,2% în alcool + 1 p. galben de alizarină 0,1% în alcool	**10,8**	verde	roşu-brun	

INDICATORI UNIVERSALI

În afară de amestecurile de indicatori de mai sus, care prezintă o schimbare netă de culoare într-un interval îngust de pH, sînt şi indicatori universali, compuşi din mai mulţi indicatori, care îşi schimbă culoarea într-un interval mai larg de pH. Precizia acestor indicatori este deci mai mică, totuşi ei sînt folosiţi pentru rapiditatea cu care se poate obţine o orientare în ceea ce priveşte valoarea pH al unei soluţii.

Dăm doi indicatori universali: Kolthoff şi Bogen (tabelul VII), care permit să se determine pH cu aproximaţie de o unitate printr-o singură probă.

Folosind scări de culori, cu ajutorul indicatorilor universali se poate determina pH chiar cu o aproximaţie de 0,2 unităţi.

Tabelul VII

Virajul indicatorilor Kolthoff şi Bogen în funcţie de pH

pH	Indicatorul Kolthoff	Indicatorul Bogen
1	—	roşu-cireşiu
2	roz	roz
3	portocaliu-roşiatic	roşu-portocaliu
4	portocaliu	portocaliu-roşiatic
5	galben-portocaliu	portocaliu
6	galben ca lămîia	galben
7	galben verzui	galben-verzui
8	verde	verde
9	verde-albastru	verde-albăstrui
10	violet	albastru
11	roşu-violet	—

Scanned with OKEN Scanner

INDICATORII REDOX

Indicatorii redox se întrebuinţează în volumetria bazată pe reacţii de oxidare-reducere. Ei sînt substanţe care îşi modifică proprietăţile (de exemplu culoarea) în funcţie de potenţialul soluţiei.

Indicatorii redox de culoare sînt ei înşişi oxidanţi sau reducători, forma lor redusă avînd o altă culoare decît forma oxidată.

La fel ca indicatorii de pH, indicatorii redox au un domeniu de viraj.

Ecuaţia de transformare a indicatorului redox este:

$$In_{ox} + e \rightleftarrows In_{red}$$

în care In_{ox} este forma oxidată şi In_{red} este forma redusă a indicatorului. Ţinîndu-se seama de această ecuaţie de transformare, s-a stabilit că potenţialul de oxido-reducere, la temperatura obişnuită, este dat de formula:

$$E = E_o + 0{,}058 \log \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$$

Culoarea este în funcţie de raportul $\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]}$ şi, la fel ca la indicatorii de pH, limita inferioară a domeniului de viraj se poate determina cînd aproximativ 10% din indicator a fost oxidat sau redus, iar limita superioară cînd a mai rămas aproximativ 10% din indicator neoxidat sau neredus. Intervalul de viraj este deci cuprins între:

$$\frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} = \frac{1}{10} = 0{,}1 \doteq 10^{-1} \quad \text{şi} \quad \frac{[In_{ox}]}{[In_{red}]} = \frac{10}{1} = 10.$$

Prin urmare, potenţialul de oxidare-reducere al indicatorului este cuprins între două valori:

$$E_1 = E_o + 0{,}058 \cdot \log 10^{-1} = E_o - 0{,}058$$

(la limita inferioară a domeniului de viraj).

şi

$$E_2 = E_o + 0{,}058 \cdot \log 10 = E_o + 0{,}058$$

(la limita superioară a domeniului de viraj)

sau într-o formă mai simplă:

$$E = E_o \pm 0{,}058.$$

Rezultă că domeniul de viraj al indicatorului redox este cuprins între 0,058 volţi dedesubt şi 0,058 volţi deasupra potenţialului normal E_o al indicatorului, adică intervalul de viraj prezintă în total o variaţie de 0,116 volţi.

Cu alte cuvinte, fiecare indicator redox are un domeniu de viraj al cărui centru este potenţialul lui normal E_o, care este specific pentru fiecare indicator redox.

Dacă transformarea indicatorului necesită mai mulţi electroni, adică:

$$In_{ox} + ne \rightleftarrows In_{red}$$

în acest caz domeniul de viraj se îngustează; ceea ce se poate reprezenta astfel:

$$E = E_o \pm \frac{0{,}058}{n}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Indicatorul redox se alege în așa fel, încît să aibă potențialul de viraj la punctul de echivalență al reacției care stă la baza metodei de dozare. Astfel, la titrarea ionului Fe^{2+} cu ionul Ce^{4+}, cînd în imediata apropiere a punctului de echivalență se produce un salt brusc de potențial (de la 0,93 volți la 1,27 volți), se poate folosi ca indicator ortofenantrolina, cu potențialul de viraj la 1,11 volți în mediu de acid sulfuric corespunzător unei soluții normale. *Dacă pH are altă valoare, indicatorul redox are și el alt potențial de viraj.*

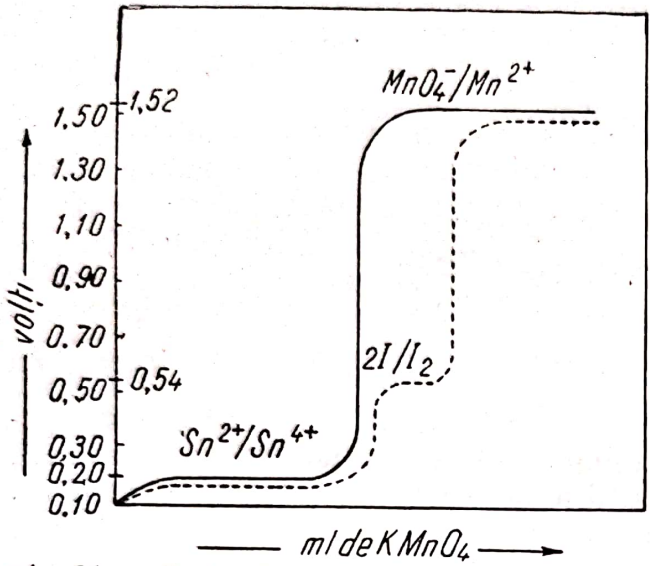


Fig. 31. — Curba de titrare a ionului Sn^{2+} cu MnO_4^- în mediu acid.

Un indicator redox de culoare trebuie să îndeplinească două condiții:

1. Indicatorul să-și schimbe culoarea instantaneu și, pe cît posibil, cele două culori diferite (a formei oxidate și a formei reduse) să poată trece reversibil una în alta.

2. Indicatorul să fie destul de sensibil, astfel ca el să poată fi întrebuințat în cantitate foarte mică și, în modul acesta, schimbarea culorii să poată fi observată prin consumarea unei cantități foarte mici de soluție oxidantă sau reducătoare.

Modul cum funcționează un indicator redox. Se consideră o soluție conținînd $SnCl_2$, care se titrează cu o soluție de $KMnO_4$. În acest caz, metoda de dozare se bazează pe ecuația chimică următoare:

$$2\ KMnO_4 + 5\ SnCl_2 + 16\ HCl = 2\ MnCl_2 + 2\ KCl + 5\ SnCl_4 + 8\ H_2O$$

și curba de titrare este cea indicată în figura 31.

Se observă că primul platou al curbei de titrare corespunde sistemului Sn^{2+}/Sn^{4+}, al cărui potențial normal E_o este 0,15 volți. După oxidarea completă a ionului Sn^{2+} în ion Sn^{4+}, potențialul urcă repede pînă la al doilea platou, care corespunde sistemului MnO_4^-/Mn^{2+}, al cărui potențial normal E_o este 1,52 volți.

Se consideră acum că se ia o altă porțiune din soluția de $SnCl_2$, în care de data aceasta se introduce KJ, și apoi se face titrarea cu soluția de $KMnO_4$. În acest caz, după oxidarea completă a ionului Sn^{2+} în ion Sn^{4+}, apare un nou platou care corespunde sistemului $2\ J^-/J_2$, adică oxidării anionului J^- la iod elementar J_2.

Ecuația care traduce reacția chimică ce are loc este:

$$2\ MnO_4^- + 10\ J^- + 16\ H^+ = 2\ Mn^2 + 5\ J_2 + 8\ H_2O$$

și curba de titrare este cea punctată, al cărei platou corespunde sistemului $2\ J^-/J_2$ cu potențialul normal E_o egal cu 0,54 volți. Culoarea iodului elementar poate fi observată și cu ochiul liber pe un fond alb, dar este mai bine să se adauge soluție de amidon, cînd apare culoarea albastră caracteristică care indică sfîrșitul titrării. Evident, culoarea albastră apare în momentul cînd potențialul atinge 0,54 volți; sistemul $2\ J^-/J_2$ a funcționat ca indicator redox.

Scanned with OKEN Scanner

Clasificarea indicatorilor redox

Indicatorii redox se pot grupa în felul următor:

1. *Compuși organici (indicatori de culoare)* cum sînt difenilamina și derivații ei, indofenoli, oxazine, tiazine (de exemplu albastrul de metilen), azine (de exemplu safranina, roșul neutru), diamine (de exemplu benzidina, diaminele alchilate sau fenilate), acizi sulfonați ai indigoului (mono-, di-, tri- și tetrasulfonici) etc.

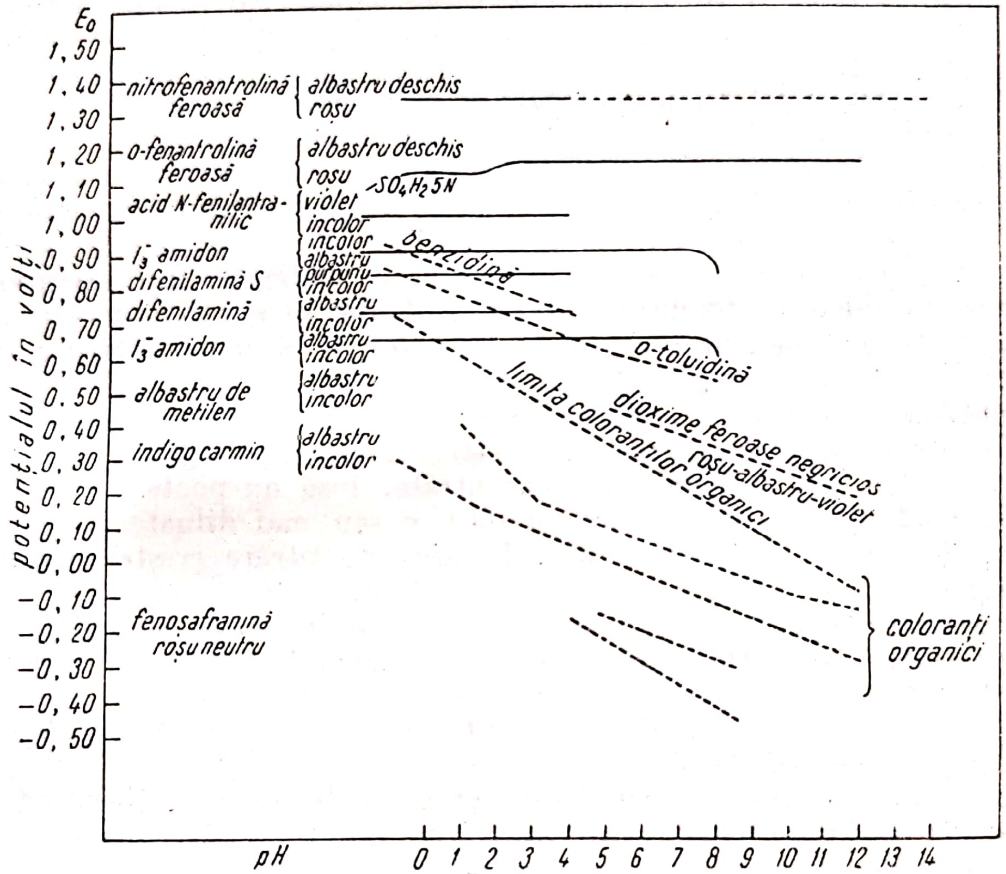


Fig. 32. — Potențialul de viraj al cîtorva indicatori redox în funcție de pH.

Compușii organici (indicatori de culoare) sînt în general acizi slabi sau baze slabe și potențialul lor de viraj este influențat de pH, pentru că și gradul lor de disociere se modifică în funcție de valoarea pH. De aceea, cînd se dă potențialul lor normal E_0 se indică și pH (vezi fig. 32).

2. *Indicatori reactivi ai ionilor.* Dintre aceștia, unii formează complecși, alții formează produși de adsorbție.

Exemple de indicatori care formează complecși cu ionii care se dozează: orto-fenantrolina, $\alpha\cdot\alpha'$-dipiridilul și dimetilglioxima aminată (toți cu ionul feros). Produși de adsorbție formează soluția de amidon și α-naftoflavona (cu iodul în prezență de iodură alcalină).

3. *Indicatori turbidimetrici.* Dintre aceștia menționăm: acidul selenios incolor, care se reduce la seleniul coloidal roșu și clorura de aur trivalent, care se reduce la aur coloidal roșu-purpuriu.

4. *Indicatori fluorescenți* (în lumină ultravioletă își schimbă fluorescența pentru un anumit potențial). Exemple: rodamina B, utilizabilă în iodometrie și bromometrie, fluoresceina, utilizabilă în bromometrie.

Unii indicatori redox sînt reversibili, alții nereversibili, aceștia din urmă avînd o întrebuințare restrînsă.

Interesantă este folosirea metiloranjului și a roșului de metil, nu ca indicatori de pH, ci ca indicatori pentru un foarte mic exces de oxidant: ei sînt decoloraţi de $KMnO_4$ și Br_2 în soluție acidă. Nu se folosesc în alte cazuri.

Erori de titrare la folosirea indicatorilor redox

Așa cum în volumetria prin neutralizare se fac erori datorite indicatorilor de pH, tot astfel în redoxometrie se fac erori datorite indicatorilor redox.

Nu este posibil să se găsească totdeauna un indicator care să vireze în imediata apropiere a punctului de echivalență și consecința este o diferență între potențialul de viraj al indicatorului și potențialul punctului de echivalență, ceea ce necesită o corecție de indicator.

Cantitatea de soluție oxidantă sau reducătoare consumată în timpul virajului de indicatorul redox însuși este, în general, neglijabilă, dacă se lucrează cu soluții suficient de concentrate, însă nu poate fi trecută cu vederea cînd se lucrează cu soluții 0,01 *n* sau mai diluate; ea poate fi determinată printr-o probă în alb. Eroarea de titrare crește cu diluarea mai ales la indicatorii redox reactivi ai ionilor.

Erorile sistematice care se fac la folosirea indicatorilor redox pot fi micșorate prin perfecționarea tehnicii (de exemplu, dacă se face aprecierea punctului de echivalență cu ajutorul unui fotometru).

Este evident că eroarea de titrare este în strînsă legătură cu felul reacției și natura indicatorului.

Eroarea produsă de oxigenul din aer poate fi evitată, eliminînd aerul din soluția care se titrează prin trecerea unui curent de CO_2, H_2 sau N_2, toate aceste trei gaze fiind în perfectă stare de puritate.

Și apa folosită la prepararea soluțiilor conține oxigen (din aer) dizolvat în ea. De aceea, se recomandă fierberea apei, apoi răcirea într-un curent de CO_2 și păstrarea ei ferită de contactul cu aerul (amănunte cu privire la indicatorii redox se dau în volumul al II-lea).

INDICATORI DE PRECIPITARE

În manualele de specialitate se prevede o clasă de „indicatori întrebuințați în metodele prin precipitare". Aceste metode sînt însă foarte diferite și, de aceea, indicatorii folosiți sînt și ei foarte diferiți. Sistematizarea lor nu este posibilă, deoarece fiecare din acești indicatori se întrebuințează pentru cazul dat.

De exemplu, pentru dozarea argintului se utilizează ca reactiv tiocianatul de amoniu, care formează cu ionii de argint un precipitat de tiocianat de argint greu solubil. În acest caz se folosește ca indicator o soluție conținînd ionul Fe^{3+} (alaun feric), care cu un foarte mic exces de reactiv

formează tiocianat feric și acesta colorează soluția, indicînd în felul acesta sfîrșitul reacției.

În acest manual, indicatorii sînt împărțiți în 5 clase, din care una este a „indicatorilor de precipitare", înțelegînd prin această denumire acei indicatori care permit determinarea punctului de echivalență prin formarea unui precipitat. Așa sînt, de exemplu: cromatul de potasiu, nitroprusiatul de sodiu, tetraoxidul de osmiu.

— Halogenurile alcaline se dozează cu azotat de argint, folosind ca indicator cromatul de potasiu, care cu un foarte mic exces de reactiv formează un precipitat de cromat de argint roșu-cărămiziu, a cărui apariție indică sfîrșitul titrării.

— Ionii mercurici formează cu halogenii și alți anioni, combinații foarte puțin disociate. Această însușire este folosită pentru determinarea mercurului și a anionilor respectivi (mercurimetria). Punctul de echivalență se pune în evidență întrebuințînd ca indicator nitroprusiatul de sodiu, care formează un precipitat la adăugarea unui foarte mic exces din soluția titrată de azotat mercuric.

— Tetraoxidul de osmiu OsO_4 se întrebuințează ca indicator redox la titrarea oxidanților; la un anumit potențial, tetraoxidul de osmiu (galben palid) se reduce pînă la osmiu metalic (precipitat negru), indicînd în felul acesta punctul de echivalență:

$$OsO_4 + 8\,H^+ + 8\,e = Os + 4\,H_2O \ (Eo = 0{,}83 \text{ volți}).$$

INDICATORI DE ADSORBȚIE

Metodele de dozare în care se folosesc „indicatorii de adsorbție" se bazează pe proprietatea precipitatelor de a adsorbi anumiți ioni din sluția cu care se află în contact. De exemplu, punctul de echivalență al reacției: $Cl^- + Ag^+ = AgCl$ se poate determina în prezența fluoresceinei, care este un acid slab, cu anionul colorat; la punctul de echivalență culoarea precipitatului virează în roz-roșu.

La punctul de echivalență are loc o schimbare a semnului sarcinii la suprafața precipitatului. Atîta timp cît în soluție se găsește un mare exces de ioni Cl^- și precipitatul — ca o consecință a adsorbției acestor ioni — are o sarcină negativă, colorantul nu se adsoarbe. După punctul de echivalență, la suprafața precipitatului nu se mai adsorb ionii Cl^-, ci ionii Ag^+; semnul sarcinii se schimbă și, în consecință, precipitatul poate adsorbi ionii colorantului. Din această cauză, anionii colorantului își schimbă structura și, ca urmare, culoarea virează în roz-roșu.

Pentru ca la titrarea efectuată în prezența indicatorilor de adsorbție virajul să fie mult mai distinct, o parte din precipitatul de AgCl trebuie menținut în stare de sol. În acest scop, soluția se diluează și apoi se adaugă dextrină.

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA a II-a

ANALIZA CHIMICĂ ANORGANICĂ CALITATIVĂ

Scanned with OKEN Scanner

REACȚII ȘI REACTIVI

În practica analizei calitative se folosesc reacții, atît pe cale uscată (probe preliminare), cît și pe cale umedă, în soluție. Toate aceste reacții trebuie să poată fi ușor observate.

Reacțiile pe cale uscată se fac, în cea mai mare parte, în flacăra unui bec de gaz. De aceea este necesar să se cunoască constituția flacării și proprietățile ei.

FLACĂRA

În laborator, pentru ars gazele combustibile, se întrebuințează becurile Bunsen, Teclu, Mecker.

Flacăra se produce atunci cînd se combină gazele, în reacții puternic exoterme, cu oxigenul din aer (se produce flacără și prin arderea unor solide, dar și aci se formează sub influența căldurii gaze combustibile care dau flacăra). Flacăra este o „explozie staționară“[1]. Amestecul preformat din gazul combustibil și aer se află în mișcare prin tubul becului de ars, arderea avînd loc la capătul acestuia. Flacăra se produce și se menține în capătul superior al arzătorului, pentru că iuțeala de propagare a flacării prin amestec este egală cu iuțeala de scurgere a amestecului exploziv. Cînd iuțeala de scurgere a amestecului devine mai mică, flacăra coboară în bec; cînd iuțeala amestecului este prea mare, flacăra este „suflată“.

Flacăra produsă de un bec de ars gaze este alcătuită din trei conuri (regiuni): conul de ieșire a gazului (conul rece), în care se găsește gazul nears, amestecat cu aer, conul de reducere, în care se găsesc particule foarte fine de cărbune incandescent, și conul de oxidare (mantaua flacării), în care se face arderea cea mai avansată, avînd și temperatura cea mai ridicată.

Atît în conul de reducere, cît și în conul de oxidare se găsesc mai multe zone caracterizate prin temperaturi diferite, și anume:

a) baza flacării, unde temperatura este joasă, flacăra fiind răcită, atît de gazele reci, cît și de marginea metalică a becului, care absoarbe o parte din căldură. În această zonă se face proba colorației flacării.

b) zona de reducere inferioară, unde există o cantitate mai mică de cărbune incandescent, amestecat cu gaze nearse.

c) zona de reducere superioară, bogată în cărbune (nu conține oxigen).

[1] Arderile sînt reacții înlănțuite, în care se disting: reacții inițiale, reacții de lanț și reacții de întrerupere. Cînd într-un amestec preformat de gaze și oxigen, numărul, reacțiilor inițiale, în unitatea de timp, este egal cu numărul reacțiilor de întrerupere, reacția în întregul ei decurge liniștit, cu iuțeală constantă.

Scanned with OKEN Scanner

În această zonă se fac reducerile pe cărbune ale oxizilor.

d) zona inferioară de oxidare.

e) zona superioară de oxidare (vîrful conului de oxidație—neluminos).

f) zona de topire (la aproximativ 1/3 din flacără) pe mijlocul conului de oxidare. Temperatura în această zonă este ~ 1500°; această zonă servește la topiri.

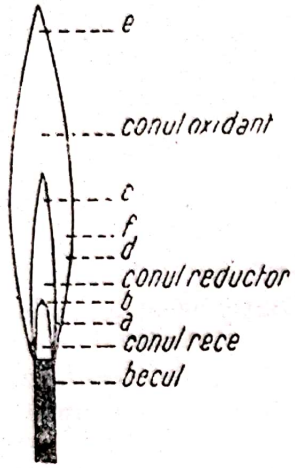


Fig. 33 — Flacăra becului de gaz.

Flacăra gazelor este luminoasă numai atunci cînd conține particule solide de cărbune incandescent, arzînd într-o cantitate insuficientă de oxigen. Acestea se formează prin descompunerea termică a unor hidrocarburi (de exemplu etilenă, acetilenă, benzen etc.). Dacă într-o flacără se introduce o cantitate mai mare de oxigen, cu ajutorul unui suflător de gură sau al unui compresor, flacăra nu mai este luminoasă.

Datorită constituției ei, flacăra are două însușiri principale:

— prin temperatura ei și oxigen suficient poate transforma un metal în oxid;

— prin cărbunele ei foarte fin divizat și în incandescență poate lua oxigenul oxidului pentru a reduce oxidul la metal.

REACȚII PE CALE USCATĂ

Proba în flacără. Combinațiile volatile ale unor cationi introduse în flacăra incoloră a unui bec de gaz dau culori caracteristice. De fapt, în această probă, sub influența energiei calorice, se produc salturi ale electronilor de pe un înveliș pe altul, cu eliberare sau absorbție de energie luminoasă.

Această probă se execută în felul următor: firul de platină bine curățat în prealabil (sau un bastonaș de grafit, sau bețișor de MgO) se introduce în zona oxidantă a flacării pînă cînd aceasta nu se mai colorează. Apoi firul se cufundă într-o soluție de acid clorhidric și se atinge cu el suprafața substanței (clorurile sînt în general volatile), după care se introduce în zona inferioară a flacării oxidante apoi în zona ei superioară (substanțele au volatilități diferite) și se observă coloratia flacării.

În cazul cînd substanța conține sulfați (greu volatili sau nevolatili), firul de platină cu substanța se ține întîi în zona reducătoare, apoi, după umezire cu acid clorhidric, se introduce în zona oxidantă.

Se pot observa următoarele culori:

galbenă	sodiu
violetă	potasiu, rubidiu, cesiu
roșie-cărămizie	calciu
roșie-portocalie (carmin)	stronțiu
roșie-purpurie	litiu
galbenă-verzuie	bariu
verde-smarald	taliu
verde sau albastră	cupru
albastră-albicioasă	plumb, arsen, stibiu.

Coloratia flacării dă indicații foarte prețioase, mai ales cînd se analizează o substanță simplă. În cazul cînd substanța de analizat este un amestec, proba în flacără este, de cele mai multe ori, nesigură. Totuși, avîndu-se în

Scanned with OKEN Scanner

vedere volatilitatea diferită a substanțelor, se pot observa cu oarecare aproximație diferite culori.

Proba volatilității. La încălzire, substanțele au o comportare diferită, din care se poate deduce natura elementelor prezente în substanța de analizat.

Proba volatilității urmărește tocmai acest scop; ea se execută într-un tub de sticlă lung de 5—6 cm, cu diametrul de aproximativ 0,5 cm, prevăzut cu o bulă la capătul închis. Se introduce o porțiune mică de substanță, bine pulverizată, în bula tubului, se șterg pereții cu o hîrtie de filtru și se introduce apoi tubul în flacăra unui bec, încălzindu-l treptat. Tubul se ține aproape orizontal și se observă gazele care se degajează, sublimatul care se depune pe pereții reci ai tubului și rezidiul rămas în urma încălzirii.

Se pot distinge mai multe cazuri, și anume:

I. *Substanța este complet volatilă*

1. Substanța sublimează complet fără a se forma vapori de apă.

Culoarea sublimatului dă indicații asupra substanțelor prezente, și anume:

a) Sublimat alb: săruri de amoniu (NH_4Cl etc.), $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgNH_2Cl$, Hg_2Br_2, As_2O_3, Sb_2O_5.

Pentru diferențierea acestor produși se pune puțin carbonat de sodiu peste sublimat și se continuă încălzirea. În prezența sărurilor de amoniu se degajează NH_3, care se recunoaște după miros, albăstrește o hîrtie de turnesol ținută la gura tubului sau înnegrește o hîrtie îmbibată în azotat mercuros (vezi reacțiile ionului NH_4^+).

Dacă sublimatul devine roșu (HgO roșu), se deduce prezența unei combinații a mercurului. Dacă sublimatul este constituit din oxizi de arsen sau stibiu, el rămîne neschimbat (în prezența arsenului se percepe un miros aliaceu).

b) Sublimat cenușiu: mercur metalic (provenit din compușii oxigenați ai mercurului), iod elementar, As, HgS.

c) Sublimat galben: sulf, HgJ_2 (care la frecare devine roșu), As_2S_3, Sb_2S_3.

2. Substanța este complet volatilă, cu formare de vapori de apă și degajare de gaze.

Vaporii de apă pot proveni din apa de cristalizare, de la substanțe cu un anumit grad de umiditate și din unele substanțe organice (acid oxalic). Se încearcă și reacția la turnesol a gazelor degajate.

II. *Substanța se volatilizează parțial.*

În acest caz se urmăresc produșii gazoși, rezidiul și eventual sublimatul.

1. Se degajează gaze sau vapori incolori:

a) oxigen (care aprinde un chibrit cu puncte incandescente); el poate proveni din peroxizi, oxizi de mercur, săruri oxigenate (de exemplu, clorați, azotați etc.);

b) CO_2, provenit din carbonați, substanțe organice. Bioxidul de carbon tulbură apa de barită;

c) H_2O (apa de constituție), care provine din compuși amoniacali, din substanțe organice sau din unii acizi;

d) HF din unele fluoruri, în prezența apei care se formează în procesul de descompunere;

e) SO_2 din sulfuri, sulfiți, tiosulfați (miros înțepător);

f) HCN din cianuri (miros de migdale amare);

g) NH_3 din săruri de amoniu, substanțe organice azotate.

Scanned with OKEN Scanner

2. Se degajează vapori coloraţi:

a) roşii-bruni de NO_2 din azotaţii metalelor grele sau azotiţi (miros sufocant) sau vapori de brom din bromuri în prezenţă de oxidanţi (miros sufocant);

b) violeţi de iod din ioduri în prezenţă de oxidanţi;

c) galbeni-verzui de clor, din cloruri în prezenţă de oxidanţi (miros sufocant).

La calcinarea combinaţiilor arsenului în prezenţă de cărbune sau substanţe organice se percepe un miros de usturoi.

Reziduul poate să rămînă alb (săruri alcaline, alcalino-pămîntoase sau de aluminiu etc.).

Reziduul poate să fie negru, în care caz:

a) este constituit din cărbune, provenit de la substanţe organice (se degajă un miros empireumatic sau un miros de corn ars, dacă substanţa organică conţine azot);

b) este constituit din oxizi ai unora din metalele grele sau este un rezidiu de metal.

Sublimatul (a se vedea mai sus).

*

Încălzirea pe cărbune. Dacă se încălzeşte substanţa de analizat pe cărbune au loc transformări chimice cu sau fără participarea cărbunelui.

Operaţia aceasta se execută astfel: într-o bucată de cărbune de lemn se face o scobitură în care se pune substanţa singură sau după ce în prealabil a fost amestecată cu Na_2CO_3 anhidru (cantitate dublă faţă de substanţa luată în lucru). Se recomandă să se umezească puţin substanţa. Apoi, ţinînd cărbunele puţin înclinat, se proiectează flacăra unui bec cu ajutorul unui suflător de gură pe amestecul din scobitură.

În cazul prezenţei unor substanţe cum sînt cloraţii, azotaţii, azotiţii, iodaţii, se produc deflagraţii sub influenţa căldurii şi acţiunii reducătoare a cărbunelui, oxizii metalelor grele sînt reduşi la metal (Na_2CO_3 transformă diferitele săruri în carbonaţi mai uşor de descompus în oxizi, care se reduc mai uşor). Metalul poate fi oxidat parţial sau total la oxidul respectiv care se depune ca o aureolă.

Astfel, oxizii de Cu, Pb, Bi, Sb, Sn, Fe, Ni, Co sînt reduşi la metal:

a) sub forma unui grăunte (Pb, Bi, Sb, Sn, Ag, Au);

b) sub forma de fluturaşi cenuşii ce pot fi atraşi de un magnet (Fe, Ni, Co, Pt);

c) sub forma unei mase buretoase (Cu).

Sărurile de Zn, Cd, As sînt reduse mai întîi la metal; acestea se oxidează apoi în flacăra oxidantă trecînd în oxid (zincul dă un depozit galben la cald, alb la rece; cadmiul un depozit brun; arsenul unul alb, uşor volatil, cu miros de usturoi).

Sărurile de Pb, Bi, Sn, Sb, dau în afară de metal şi o aureolă (cele de Sb şi Sn sînt albe; cele de Pb, Bi galbene).

Oxizii albi infuzibili de Ca, Sr, Mg, Al etc. dau la încălzire lumină strălucitoare.

Unele substanţe sînt greu fuzibile (de exemplu silicaţii, boraţii şi fosfaţii), formînd perle.

Reducerea diferitelor substanţe se poate executa şi cu ajutorul unui bastonaş de cărbune sodat (obţinut prin impregnarea unui beţişor de lemn cu carbonat de sodiu topit).

Scanned with OKEN Scanner

Proba perlei. Boraxul sau sarea de fosfor ($NaNH_4HPO_4 . 4\ H_2O$) formează prin încălzire sticle transparente (perle) de metaborat, respectiv de metafosfat:

$$Na_2B_4O_7 \longrightarrow 2\ NaBO_2 + B_2O_3$$

$$NaNH_4HPO_4 \longrightarrow NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Aceste perle prin încălzire cu diferiți oxizi metalici capătă o culoare caracteristică.

Pentru obținerea unei perle se folosește un fir de platină (ansă), lung de aproximativ 3—4 cm, prevăzut la un capăt cu un inel, avînd un diametru de 1—1,5 mm, celălalt capăt fiind fixat într-o baghetă de sticlă.

Inelul firului de platină se încălzește în flacăra oxidantă, apoi se atinge boraxul sau sarea de fosfor (a avea grijă să se prindă o cantitate mică de substanță), după care se încălzește din nou. Operația trebuie să ducă la obținerea unei perle perfect transparente. Cu perla fierbinte se ia o urmă de substanță și se aduce în zona inferioară a flacării oxidante. Se observă culoarea, apoi se introduce în zona inferioară a flacării reducătoare. Observarea perlei se face atît la cald, cît și la rece.

Dacă substanța cercetată este o sare de cupru, au loc următoarele reacții:

a) *în flacăra oxidantă*:

$$\underbrace{2\ NaBO_2 + B_2O_3}_{Na_2B_4O_7} + CuSO_4 \longrightarrow Cu(BO_2)_2 + 2\ NaBO_2 + SO_3$$

$$NaPO_3 + CuSO_4 \longrightarrow CuNaPO_4 + SO_3$$

b) *în flacăra reducătoare*:

$$2\ NaBO_2 + Cu(BO_2)_2 + C \longrightarrow Na_2B_4O_7 + Cu + CO$$

$$CuNaPO_4 + C \longrightarrow NaPO_3 + Cu + CO$$

Tabelul I

Perlele de borax și fosfor ale unor metale

Elementul	Perla de borax				Perla de fosfor			
	în flacăra oxidantă		în flacăra reducătoare		în flacăra oxidantă		în flacăra reducătoare	
	cald	rece	cald	rece	cald	rece	cald	rece
Ag	opală	netransparentă	cenușie	cenușie	—	galbenă	—	cenușie
Ba	incoloră	incoloră	incoloră	incoloră	incoloră		incoloră	
Ca	„	„	„	„	„		„	
Bi	brună-galbenă	galbenă-deschisă (incolor)	roșie	galbenă	incoloră	—	—	cenușie
Cr	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde	verde
Co	albastră	albastră	albastră	albastră	albastră	albastră	albăstră	albastră
Cu	verde	„	roșie	roșie	verde	—	—	roșie
Fe	roșie-brună	galbenă deschisă	verde	verde	galbenă	galbenă	galbenă	incoloră
Mg	incoloră	incoloră	incoloră	incoloră	incoloră		incoloră	
Mn	violetă	violetă	violetă	violetă	violetă	violetă		
Ni	galbenă	galbenă	verde	verde	galbenă	galbenă		cenușie

Scanned with OKEN Scanner

REACȚII PE CALE UMEDĂ

Reacțiile folosite pentru identificarea substanțelor se pot clasifica în două mari grupe, și anume:

— reacții cu schimb de ioni;

— reacții cu schimb de electroni.

Din prima grupă fac parte:

— Reacții de protoliză (schimb de protoni), ca de exemplu: fenomenul de neutralizare dintre un acid și o bază, fenomenul de hidroliză, reacțiile de deplasare. Toate aceste fenomene sînt mult folosite în practica analizei calitative. Astfel, neutralizarea se folosește ori de cîte ori este necesară ajustarea pH al soluției. Reacția de hidroliză se folosește la identificarea unor ioni (de exemplu Sb^{3+}, Bi^{3+}, etc.); reacția de deplasare a unui acid slab de către un acid mai tare sau a unei baze slabe de către o bază mai tare, atît la identificarea ionilor (de exemplu deplasarea H_2S din sulfuri, SO_2 din sulfiți, NH_3 din săruri de amoniu etc.), cît și la separarea ionilor.

— Reacții cu formare de compuși greu solubili (precipitate). Aceste reacții sînt folosite în mod curent în analiza chimică, atît la identificări de ioni, cît și la separările ionilor pe grupe sau subgrupe.

— Reacții cu formare de combinații complexe. Se folosesc pentru identificare, cît și pentru separări de ioni (de exemplu formarea amminei complexe a cuprului la identificarea acestui ion; formarea complecșilor cianici la separarea cuprului de cadmiu).

— Reacții cu formare de compuși greu disociabili. De exemplu, la tratarea ionilor Hg^{2+} cu cianuri alcaline se formează $Hg(CN)_2$ solubilă dar foarte puțin disociată. Aceste reacții folosesc de asemenea la mascarea unor ioni. De exemplu, cercetarea ionului Fe^{3+} în prezența ionului SCN^-: se distruge complexul $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ cu o soluție de clorură mercurică (se maschează ionul SCN^- prin formarea $Hg(SCN)_2$).

Reacțiile cu schimb de electroni constituie fenomenele de oxido-reducere. Numeroase asemenea reacții sînt folosite la identificarea ionilor. De exemplu, identificarea bismutului prin reacția cu stanitul alcalin. Tot din această grupă fac parte și reacțiile de dismutație (de exemplu, la tratarea ionului ClO^- cu azotat de argint se formează clorura de argint practic insolubilă și cloratul solubil, în urma unui fenomen de dismutație).

În analiză se mai folosesc și reacții catalizate (de exemplu reacția As^{5+} cu HPO_2H_2 catalizată de urme de iod), precum și fenomene induse (oxidarea acidului oxalic cu permanganat indusă de $MnSO_4$).

REACTIVI

Identificarea diferitelor substanțe, folosite fie la prepararea unor medicamente, fie ca substanțe de bază în industria medicamentelor, se face determinînd constantele fizice ale acestora sau prin punerea în evidență a caracterelor lor chimice. Caracterele fizico-chimice ale substanțelor trebuie să fie ușor de observat sau înregistrat, pentru ca în felul acesta să se poată deduce cu ușurință natura lor.

Două posibilități stau la îndemînă în laborator pentru punerea în evidență a substanțelor: reacțiile chimice și determinarea constantelor fizice. Primele pot fi executate pe cale umedă și pe cale uscată.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru efectuarea reacţiilor de identificare se folosesc diferite substanţe chimice, care determină o transformare vizibilă (apariţia unui precipitat, apariţia sau dispariţia unei colorații, degajarea unui gaz, dizolvarea etc.). Aceste substanţe se numesc reactivi.

Reactivii şi clasificarea lor. Reactivii folosiţi în analiza chimică calitativă se împart după mai multe criterii, şi anume:

a) după numărul de ioni cu care reacţionează şi după proprietăţile produsului de reacţie. Din acest punct de vedere se împart în:

— reactivi comuni;
— reactivi de grupă;
— reactivi selectivi;
— reactivi specifici.

Reactivii comuni sînt aceia care reacţionează cu un număr mare de ioni, produşii de reacţie nepermiţînd o diferenţiere între ei. Aşa sînt, de exemplu, hidroxizii alcalini, carbonaţii alcalini, fosfaţii etc.

Reactivii de grupă reacţionează cu un anumit număr de ioni, produşii de reacţie avînd unele caractere comune. De exemplu, hidrogenul sulfurat reacţionează cu ionii Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}, sulfurile formate fiind greu solubile.

La analiza calitativă a cationilor se întrebuinţează după metoda clasică, următorii reactivi de grupă: acidul clorhidric, acidul sulfhidric, sulfura de amoniu, carbonatul de amoniu.

Reactivii selectivi intră în reacţie cu un număr restrîns de ioni, produsul de reacţie fiind, de cele mai multe ori, caracteristic.

De exemplu, mercuritiocianatul de amoniu reacţionează cu ionii Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, dar produsul de reacţie este colorat diferit: verde pentru Cu^{2+}, albastru pentru Co^{2+}, alb (sau în prezenţa urmelor de Cu^{2+}, violet) pentru Zn^{2+}.

Reactivii specifici sînt aceia care intră în reacţie cu un singur ion, produsul de reacţie fiind specific pentru ionul respectiv. Numărul reactivilor care reacţionează cu un singur ion este extrem de mic. Se cunosc însă reactivi „specifici“ care reacţionează cu 2—3 ioni, produsul de reacţie fiind caracteristic pentru fiecare ion. De exemplu, dimetilglioxima reacţionează cu ionii Ni^{2+}, Fe^{2+}, Pd^{2+}, formînd combinaţii colorate diferit: roşu-carne pentru Ni^{2+}, roşu-brun pentru Fe^{2+}, galben pentru Pd^{2+}.

Faptul că se cunosc atît de puţine reacţii specifice se datoreşte asemănării diferiţilor ioni în ceea ce priveşte structura lor electronică, precum şi funcţiilor organice din moleculă care nu prezintă o specificitate în sensul strict al cuvîntului.

Din această cauză, în analiză se preferă şi astăzi împărţirea ionilor în grupe şi, în interiorul acestora, în subgrupe, reacţia de identificare practicîndu-se asupra unui număr restrîns de ioni sau chiar uneori, numai după ce s-a separat un singur ion.

Este de semnalat că această împărţire a reactivilor este relativă, întrucît deseori reactivi comuni sau de grupă pot îndeplini rolul de reactivi selectivi sau specifici (de exemplu, amoniacul la identificarea cuprului, hidrogenul sulfurat la identificarea cadmiului etc.), după cum şi unii reactivi specifici sau selectivi pot fi priviţi ca reactivi comuni sau de grupă.

Pentru a-i împărţi aşa cum s-a arătat, este necesar deseori să se indice mediul de reacţie şi prezenţa ionilor străini.

Scanned with OKEN Scanner

Reactivii de grupă servesc la separarea cantitativă a ionilor. De aceea, acești reactivi trebuie să ducă la formarea de compuși cu produs de solubilitate foarte mic (să dea naștere la reacții totale). De asemenea, reacțiile produse de ei trebuie să aibă o viteză mare.

Pentru reactivii selectivi și specifici nu se cere, ca o condiție *sine qua non*, participarea la reacții totale; în schimb ei trebuie să aibă o *specificitate* cît mai mare (să reacționeze cu un număr cît mai mic de ioni), cît și o *sensibilitate* cît mai mare.

Sensibilitatea reactivilor. Un reactiv este sensibil cînd cu ajutorul lui se pot pune în evidență cantități mici de substanță. Sensibilitatea este cu atît mai mare cu cît cantitatea de substanță identificată este mai mică.

Sensibilitatea unui reactiv este cantitatea minimă de substanță care poate fi recunoscută cu precizie și se exprimă în unități γ (10^{-6} g).

Sensibilitatea reactivilor este întotdeauna legată de volumul de soluție în care se măsoară. Limita de recunoaștere se exprimă în funcție de diluția limită. Aceasta din urmă este dată de raportul dintre cantitatea de substanță identificată (exprimată în grame) și volumul de soluție (exprimat în mililitri):

$$\text{limita de diluție} = \frac{\text{grame substanță}}{\text{mililitri soluție}}$$

sau:

$$\text{limita de diluție} = \frac{\text{substanță (în } \gamma)}{\text{volumul soluției în ml} \times 10^6}$$

sau:

$$1 : \frac{\text{volumul soluției în ml} \times 10^6}{\text{limita de recunoaștere în } \gamma}$$

Așadar, limita de diluție este volumul maxim în care se găsește cantitatea de substanță corespunzătoare limitei de recunoaștere (minimum identificabil) și care permite o identificare precisă.

De exemplu, pentru o reacție în care limita de recunoaștere a ionului Pb^{2+} este 20 γ, limita de diluție este $1 : 3.10^5$.

Sensibilitatea unei reacții se exprimă deseori prin cantitatea cea mai mică de substanță conținută într-o picătură de soluție (0,05 ml), care poate fi identificată cu reactivul respectiv.

În general, sensibilitatea unei reacții se stabilește punînd una și aceeași cantitate de reactiv în aceleași condiții de reacție cu volume egale din soluția de analizat, a cărei concentrație este micșorată treptat. În acest mod se poate stabili limita de diluție la care se mai poate distinge efectul reacției.

Sensibilitatea reactivilor este influențată de diferiți factori, și anume:

Prezența altor ioni în soluție. De exemplu, se cercetează ionul Co^{2+} cu tiocianat de amoniu, în prezența ionului Fe^{3+}. În acest caz, prin complexarea ionului Fe^{3+} (cu acetat de sodiu sau acid fosforic), sensibilitatea reacției se mărește.

— *pH.* Alcalinitatea sau aciditatea influențează atît caracterele de solubilitate a diferitelor substanțe, cît și stabilitatea unor complecși; de aceea, sensibilitatea unei reacții poate varia în funcție de pH al soluției.

— *Temperatura.* Aceasta intervine de asemenea direct asupra solubilității unui precipitat sau asupra stabilității unui complex. De exemplu, sensibilitatea reacției dintre acidul sulfuric și cianurile greu solubile este mică la temperatura obișnuită pe cînd la cald ea este mult mărită.

Scanned with OKEN Scanner

— *Concentraţia reactivului.* În multe cazuri, sensibilitatea unei reacţii este în funcţie de concentraţia reactivului folosit. De exemplu, acidul azotic diluat este practic fără acţiune asupra ferocianurii de argint, pe cînd acidul concentrat transformă ferocianura (de culoare albă, necaracteristică) în fericianură (de culoare roşie-cărămizie).

Concentraţia soluţiei de analizat. De exemplu, ionul J^- poate fi oxidat la iod elementar cu ajutorul ionului Fe^{3+}; se obţine astfel o soluţie de culoare brună, necaracteristică.

Dacă iodul elementar se extrage cu un *volum mic* de cloroform (circa 1 ml), acesta se colorează în violet.

Sensibilitatea reacţiei s-a mărit, deoarece a crescut concentraţia soluţiei de analizat în elementul de identificat.

b) Reactivii se pot împărţi şi după concentraţia lor. Se disting astfel:

— reactivi concentraţi ($C > 10\%$);

— reactivi diluaţi ($C \leqslant 10\%$ sau $1-2\,n$).

Dintre reactivii concentraţi se folosesc mai ales acizii şi bazele alcaline. Acizii concentraţi folosiţi curent în laborator sînt:

HCl	d = 1,19	(37,23%)
HCl	d = 1,125	(24,78%)
HNO_3	d = 1,385	(62,24%)
H_2SO_4	d = 1,84	(95,60%)

Bazele concentrate:

Amoniacul	d = 0,904	(26,98%)
NaOH	d = 1,332	(30,00%)
NaOH 4n	d = 1,118	(16%)

Reactivii diluaţi se folosesc fie în concentraţie de 5—10%, fie în soluţii de o anumită normalitate:

2 n: NaOH, KOH, NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4Cl, Na_2CO_3, $(NH_4)_2S$

1 n: CH_3COONa, Na_2HPO_4, $NaNO_2$, $K_2Cr_2O_7$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $FeCl_3$, $K_4[Fe(CN)_6]$, $(CH_3COO)_2Pb$, $Co(NO_3)_2$

0,5 n: $(COONH_4)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $HgCl_2$, $Na_2S_2O_3$, NaBr, KCN, KJ, KSCN, $ZnSO_4$, $CuSO_4$

0,1 n: $AgNO_3$, $(CH_3COO)_2UO_2$, $H_2[PtCl_6]$

Se folosesc şi reactivii de mai jos în soluţii saturate, a căror concentraţie este însă mică din cauză că au un coeficient de solubilitate mic: apa hidrosulfurată (0,385 g H_2S%), apa de barită (4,24 g%), apa de gips (0,21%), apa de var (0,12 g%), apa de clor (0,64 g%), apa de brom (3,4 g%) etc.

Scanned with OKEN Scanner

OPERAȚII ÎN ANALIZA CHIMICĂ CALITATIVĂ

PULVERIZAREA SUBSTANȚEI

În laboratoarele de control al medicamentelor se analizează în mod curent două feluri de substanțe: solide și lichide.

Substanțele solide se omogenizează prin pulverizare, care se efectuează de regulă în mojare de porțelan. Pulberile supuse analizei trebuie să aibă un anumit grad de diviziune. De aceea, uneori este necesar să fie trecute prin site cu ochiuri de o anumită mărime. În operația de pulverizare trebuie să se țină seama de eventuala alterare a produșilor pulverizați, precum și de impurificarea lor cu particule străine din pereții mojarului, sitei etc.

Pentru determinări calitative se ia o probă medie din materialul de analizat. Proba medie este o cantitate din materialul de analizat care are o compoziție cît mai apropiată de cea mijlocie a întregului material. De aceea, materialul pentru omogenizare se ia cu o linguriță sau cu ajutorul unei sonde, în funcție de grosimea stratului respectiv.

Scopul pulverizării este și de a ușura dizolvarea materialului de analizat.

Substanțele lichide se omogenizează prin amestecare, după care se ia proba pentru analiză.

În cazul soluțiilor, este necesar uneori să se procedeze la evaporarea lor, rezidiul servind apoi pentru executarea analizei (mai ales a probelor preliminare).

DIZOLVAREA SUBSTANȚEI

Deoarece reacțiile de identificare sînt în cea mai mare parte reacții ionice, substanța dată spre analiză trebuie să se aducă în soluție.

Se încearcă dizolvarea substanței în apă rece, apă caldă, dizolvanți acizi, dizolvanți alcalini, amestecuri dezagregante. Dizolvarea se încearcă cu o porțiune mică de substanță (aproximativ 0,1 g în macroanaliză).

Pentru aceasta, se aduce proba într-o eprubetă sau într-un pahar Berzelius, se adaugă apă (circa 10 ml) și se încălzește ușor, dacă este nevoie.

Dintre substanțele solubile în apă menționăm următoarele: azotații (cu excepția unor azotați bazici), clorații, perclorații, hipocloriții, clorurile (în afară de cele ale cationilor grupei I analitice și unele cloruri bazice: BiOCl, SbOCl etc.), azotiții (în afară de cel de argint și unii azotiți complecși), sulfații (în afară de cei de bariu, stronțiu, calciu, plumb și unii sulfați bazici)

Scanned with OKEN Scanner

acetații, bromurile și iodurile cu excepția celor ale cationilor ușor deformabili), fluorurile metalelor alcaline, carbonații metalelor alcaline, sulfurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase, iodații metalelor alcaline, sulfiții metalelor alcaline și fosfații primari etc.

Dacă substanța nu este solubilă în apă, se încearcă solubilizarea ei în alți dizolvanți. Trecerea substanței în soluție cu ajutorul altor dizolvanți decît apa se numește de obicei *dezagregare*.

După natura dizolvantului, se deosebesc două feluri de dezagregări: dezagregare acidă și dezagregare alcalină, acestea făcîndu-se, fie pe cale uscată, fie pe cale umedă.

Dezagregarea acidă

a) *Dezagregarea acidă pe cale umedă* constă în dizolvarea substanțelor în acizi minerali. Această dezagregare se numește acidă, deoarece ea se face cu acizi; reactivii fiind în stare lichidă, se spune că este o dezagregare pe cale umedă[1].

Pentru toate dezagregările pe cale umedă se recomandă următoarea tehnică: substanța dată spre analiză se tratează cu dizolvantul, lăsîndu-se în contact mai mult timp. Apoi se încălzește ușor pe baia de apă sau pe baia de aer.

Este necesar să se evite un exces prea mare de reactiv pentru dizolvare.

Dintre acizi, cei mai folosiți sînt:

— *Acidul clorhidric* de densitate 1,125 (circa 25%), mai rar de densitate 1,19—1,20 (37,23—39,11%).

Acest acid formează în general cloruri solubile și prezintă avantajul că este volatil, excesul putînd fi îndepărtat ușor prin evaporare.

— *Acidul azotic* de densitate 1,18—1,19 (29,38—30,88%) sau de densitate 1,41—1,42 (67,50—69,80%).

Acidul azotic formează în general azotați solubili.

Pe lîngă acțiunea sa dizolvantă ca acid, el acționează și ca oxidant.

Acidul azotic se descompune prin încălzire și prezintă același avantaj ca acidul clorhidric că excesul poate fi îndepărtat prin evaporare.

Deoarece acidul azotic are și o acțiune oxidantă, de cele mai multe ori se impune îndepărtarea excesului de acid și transformarea azotaților în cloruri.

Pentru aceasta se recomandă să se procedeze astfel: se evaporă soluția la sec spre a elimina excesul de acid azotic și a împiedica acțiunea sa oxidantă, apoi se adaugă acid clorhidric concentrat (o cantitate mică) și din nou se evaporă la sec. Operația se repetă de mai multe ori pentru a se asigura transformarea completă a azotaților în cloruri.

În anumite cazuri se folosește HNO_3 fumans 98% (d = 1,51), care este unul din cei mai energici oxidanți.

---

[1] Aici este vorba, de fapt, despre o dizolvare cu transformare chimică, transformare determinată de reacția dintre substanță și dizolvant (dizolvare chimică), spre deosebire de dizolvarea fără transformare chimică, în care caz se poate obține din nou substanța dizolvată neschimbată, după îndepărtarea dizolvantului (dizolvare fizică), dar termenul de dezagregare este folosit în toate manualele de specialitate.

Dezagregarea este un termen folosit în unele manuale numai în cazurile în care transformările substanțelor insolubile în apă și în acizi se produc sub influența reactivilor solizi (prin topire).

Se dizolvă în acizi minerali (HCl, HNO_3): carbonaţii, fosfaţii, sulfurile, cianurile, oxalaţii, tartraţii, oxizii metalelor grele în general.

Nu se dizolvă în HCl şi HNO_3: halogenurile şi pseudohalogenurile de argint (AgCl, AgBr, AgJ, AgCN), AuCl, $PtCl_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, HgS, CaF_2, SnS_2, SiO_2, silicaţii, albastrul de Berlin, Cr_2O_3, Al_2O_3, SnO_2, Sb_2O_3 (oxizi calcinaţi puternic) PbO_2, MnO_2.

— *Acidul sulfuric* 95,6% (d = 1,84) se întrebuinţează pentru dezagregarea acidă pe cale umedă a unor fluoruri insolubile, fluoro-silicaţi etc.

De exemplu:

$$CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\ HF$$

$$Ba[SiF_6] + H_2SO_4 = BaSO_4 + SiF_4 + 2HF$$

Un dizolvant energic (agent clorurant puternic) este amestecul de HCl concentrat şi HNO_3 concentrat (apa regală) în proporţie de 3 p. HCl concentrat (d = 1,19) şi 1 p.HNO_3 concentrat (d = 1,41)

$$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

Prin tratarea substanţei cu acest amestec se obţin direct clorurile respective.

De exemplu:

$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 4H_2O + 3S$$

Excesul de apă regală poate fi înlăturat prin evaporare.

Sînt solubile în apă regală: $PtCl_2$, AuCl, HgS, Sb_2O_3, SnS_2, albastrul de Berlin.

Pentru dezagregarea diferitelor substanţe se folosesc şi alte amestecuri de acizi. Astfel:

— Pentru dezagregarea unor silicaţi se foloseşte un amestec de *HF* şi H_2SO_4, acidul fluorhidric transformînd siliciul în SiF_4, iar acidul sulfuric transformă metalele în sulfaţi.

b) *Dezagregarea acidă pe cale uscată.* Această dezagregare se face cu ajutorul sulfatului acid de potasiu, $KHSO_4$, sau cu pirosulfat de potasiu, $K_2S_2O_7$.

Fiecare din aceste substanţe, încălzită peste punctul său de topire, libereaza SO_3, care transformă elementele metalice în sulfaţi solubili.

Dezagregarea se face într-un creuzet cu o cantitate de 10 ori mai mare de sulfat acid sau pirosulfat. Masa rezultată după topire se dizolvă în apă fierbinte.

Acest fel de dezagregare se aplică mai ales la oxizii insolubili cu caracter bazic şi la aluminaţi.

Dezagregarea alcalină. Unele substanţe sînt insolubile atît în acizi, cît şi în apă regală. De exemplu: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, $BaSO_4$, CaF_2, Al_2O_3, SiO_2 etc. În aceste cazuri se procedează la dezagregarea alcalină.

După agenţii chimici folosiţi, dezagregarea alcalină se poate împărţi în:

— *dezagregare alcalină propriu-zisă*, care se face folosind hidroxizi alcalini, Na_2CO_3, K_2CO_3, $Na_2B_4O_7$ singuri sau în amestec;

— *dezagregarea alcalină oxidantă*, în care intervine şi un fenomen de oxidare. Amestecurile folosite mai mult în acest scop sînt: Na_2CO_3+$NaNO_3$ 2:3; Na_2O_2 + Na_2CO_3 12:1 etc.;

— *dezagregarea alcalină reducătoare*, în care intervine şi un fenomen de reducere, de exemplu cu KCN;

Scanned with OKEN Scanner

— *dezagregarea alcalină prin sulfurare*, în care se folosește un amestec de sulf și carbonat alcalin.

Dezagregarea cu hidroxizi alcalini servește la dizolvarea unor silicați, fluoruri naturale, cromați insolubili, etc.

Pentru aceasta, se topește într-un creuzet de nichel sau de argint, la 500°—550° NaOH sau KOH (de preferință în pastile), luate în proporție de 5—6 ori mai mare decît substanța ce urmează a fi dezagregată, se lasă să se răcească pînă cînd masa se întărește și apoi se adaugă substanța pulverizată. Se încălzește amestecul treptat pînă la temperatura de topire și se lasă la această temperatură timp de 15—20 de minute, după care masa răcită se dizolvă în apă.

Dezagregarea cu carbonați alcalini se aplică la silicații și sulfații insolubili.

De exemplu:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

$$BaSiO_3 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SiO_3$$

Se face un amestec omogen de substanță și carbonat de sodiu, acesta din urmă fiind luat în cantitate de 4—5 ori mai mare și se încălzește amestecul într-un creuzet de platină la o flacără mică, pentru a împiedica o degajare bruscă de CO_2, care ar putea să arunce amestecul afară din creuzet. Apoi se încălzește treptat la circa 1000° pînă ce masa devine fluidă.

Încălzirea se face în cuptorul electric, la un suflător electric sau un bec Teclu prevăzut cu un manșon de argilă refractară.

După topire și răcire, masa se dizolvă într-o capsulă conținînd apă distilată sau un acid diluat, după caz.

Se folosește un exces de carbonat, deoarece în topitură se ajunge la echilibru chimic:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows Na_2SO_4 + BaCO_3$$

și echilibrul este deplasat spre dreapta cînd concentrația reactivului este mai mare.

Se folosește uneori, în locul carbonatului de sodiu, un amestec echimolecular de carbonat de sodiu și potasiu, deoarece punctul de fuziune al amestecului este mai scăzut decît al carbonatului de sodiu[1].

Pentru dezagregarea unor oxizi metalici se folosește un amestec de $Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7$ (2:1 sau 3:1).

Dintre amestecurile dezagregante cu *acțiune oxidantă*, cele mai folosite sînt:

— $Na_2CO_3 + NaNO_3$, care servește la dezagregarea oxidului de crom, (calcinat puternic), care este trecut în cromat:

$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$$

Tot cu acest amestec se pot dezagrega sulfurile, precum și minereurile de arsen.

---

[1] Amestecul echimolecular de $Na_2CO_3 + K_2CO_3$ este totuși mai puțin recomandabil, deoarece sărurile de potasiu prezintă unele dezavantaje: au tendința de a forma săruri duble, greu solubile, îngreuiază spălarea prin adsorbția lor la suprafața precipitatelor fine etc.

Scanned with OKEN Scanner

— $Na_2CO_3 + Na_2O_2$, care servește la dezagregarea unor aliaje, ca de exemplu ferocrom, ferosiliciu etc.

Dintre substanțele dezagregante cu *acțiune reducătoare* menționăm:

— *KCN*, care servește, de exemplu, la dezagregarea bioxidului de staniu:

$$SnO_2 + 2KCN = Sn + 2KCNO$$

Dezagregarea alcalină prin sulfurare se face prin topire cu polisulfură alcalină.

Polisulfura se prepară prin topirea carbonatului de sodiu (3 p) cu sulf (2 p):

$$4Na_2CO_3 + 10S = 3Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4CO_2$$

Sulfurile de arsen, stibiu, staniu, unii silicați și oxizi metalici formează cu polisulfura de mai sus sulfosăruri ușor solubile în apă, în timp ce metalele grele se separă sub formă de sulfuri.

PRECIPITAREA

Precipitarea are ca scop separarea ionilor din soluție (o parte din ei sau numai unul singur). Pentru aceasta, ionii trebuie trecuți în produși cît mai puțin solubili și, în consecință, este necesar să se creeze condițiile în care solubilitatea precipitatului să fie minimă. Totodată, produsul obținut prin precipitare trebuie să fie cît mai ușor de separat din mediul în care s-a format.

Cu alte cuvinte, este necesar să se cunoască condițiile teoretice și practice de formare a precipitatelor, operația precipitării fiind una din cele mai importante în analiză.

Considerațiile teoretice cu privire la formarea precipitatelor sînt arătate la capitolul „Produsul de solubilitate".

Practic se procedează astfel: se ia în lucru volumul necesar din soluția substanței de identificat și se adaugă reactivul în picături, agitînd bine. Pentru a se observa sfîrșitul precipitării, se lasă să se depună precipitatul, după care se mai adaugă 1—2 picături de reactiv. Dacă precipitarea este completă, în stratul limpede de deasupra nu se va produce nici o tulbureală (opalescență). Se adaugă apoi un mic exces de reactiv.

Excesul de reactiv nu trebuie să fie prea mare, căci în unele cazuri acesta poate duce la solubilizarea precipitatului. De exemplu, dacă la precipitarea ionului Ag^+ cu HCl se adaugă un exces prea mare de acid, clorura de argint se solubilizează parțial, formînd acid cloroargentic $H[AgCl_2]$. După cum se vede, solubilizarea se datorește formării unei combinații complexe.

Pentru a se obține precipitate cît mai lipsite de impurități, este necesar să se țină seama de fenomenul de adsorbție (precipitatele coloidale avînd o suprafață mare adsorb ioni străini la suprafața lor). De aceea, cînd coloidul obținut este sub formă de sol, el trebuie coagulat pentru a fi trecut în gel.

Coagularea coloizilor (soli) se realizează fie prin încălzire, fie sub acțiunea unor electroliți coagulanți (precipitatele coloidale sub formă de gel sînt ușor de separat prin filtrare, centrifugare etc.). (Pentru amănunte, vezi capitolul „Produs de solubilitate".)

Scanned with OKEN Scanner

SEPARAREA PRECIPITATELOR

Separarea precipitatului din mediul în care s-a format se face prin filtrare sau centrifugare.

În analiza calitativă, filtrarea se face de obicei prin hîrtie de filtru sau prin vată, rareori prin sticlă poroasă, porțelan poros sau asbest. Cînd solubilitatea precipitatului o permite, filtrarea se poate face și la cald.

Pentru precipitatele mai greu de filtrat (gelatinoase) se preferă separarea prin centrifugare. Sub acțiunea forței centrifuge precipitatul se depune la fundul eprubetei, decantîndu-se lichidul de deasupra sau scoțîndu-se cu o pipetă. Se pot folosi centrifuge acționate manual sau electric. Trebuie avut însă în vedere ca eprubetele de centrifugă să fie curate, degresate, pentru a nu adera precipitatul de peretele vasului, cauzînd astfel pierderi de precipitate, mai ales în cazul analizelor de cantități mici de substanțe.

SPĂLAREA PRECIPITATELOR

Experiența a arătat că precipitatele adsorb diferite particule (molecule sau ioni) aflate în soluție și care se găsesc în contact cu suprafața precipitatului. Din această cauză nu se realizează o separare cantitativă a ionilor, precipitatele fiind impurificate.

Este deci necesar ca precipitatele să se purifice prin spălare.

Spălarea se face la scurt timp după filtrare sau chiar în timpul filtrării. În nici un caz, spălarea nu se face asupra precipitatelor uscate.

Practic se procedează astfel: se lasă să se depună precipitatul pe fundul vasului și se aduce soluția limpede pe filtru. Se adaugă lichidul de spălare (o soluție diluată din reactivul de precipitare), se agită bine, se lasă să se depună precipitatul, după care se aduce soluția limpede pe filtru. Operația se repetă de 3—4 ori, cu un volum mic de lichid de spălare, aducîndu-se apoi și precipitatul pe filtru. Se spală încă o dată sau de două ori precipitatul pe filtru.

Lichidul de spălare trebuie să îndeplinească anumite condiții și anume:

a) să nu reacționeze cu precipitatul, determinînd o modificare chimică;

b) să nu aibă o acțiune dizolvantă asupra precipitatului;

c) să conțină un electrolit cu ion comun cu al precipitatului, pentru a micșora solubilitatea acestuia (o soluție diluată din reactivul de precipitare);

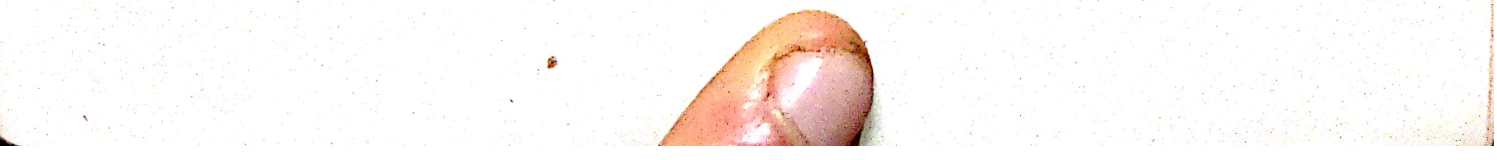
d) să nu peptizeze precipitatele coloidale.

DIZOLVAREA PRECIPITATELOR

În mersul analizei sistematice, formarea precipitatului reprezintă o fază intermediară. El trebuie adus din nou în soluție. Pentru aceasta se tratează cu reactivul de dizolvare adăugat în cantități mici, agitînd bine cu o baghetă de sticlă.

Nu trebuie să se folosească la dizolvare o cantitate mare de dizolvant, care uneori ar îngreuia mult analiza. De aceea, orice adaos de dizolvant trebuie precedat de o agitare puternică.

Concentrarea soluțiilor se face prin evaporare pe baia de apă sau chiar direct pe sită, la o flacără mică. Evaporarea se poate face la un volum mai



Scanned with OKEN Scanner

mic sau chiar la sec. Trebuie avute în vedere proprietățile substanțelor prezente. Astfel, concentrarea soluției de săruri de mercur se face *pînă aproape la sec* și nu pînă la sec, deoarece ar fi posibilă o volatilizare completă a substanței.

Calcinarea. Pentru îndepărtarea substanțelor organice, în mersul sistematic al analizei cationilor, precum și al sărurilor de amoniu, după ce soluția s-a evaporat la sec, reziduul se calcinează la flacăra unui bec (pe o sită), pînă cînd nu se mai degajează gazele caracteristice. Se lasă să se răcească, apoi reziduul se ia cu apă sau cu o soluție diluată de acizi, după caz.

Topirea. Pentru dezagregările pe cale uscată sau pentru executarea unor reacții de identitate pe cale uscată (la Cr^{3+}, Mn^{2+} etc.) este necesar să se topească substanța de analizat cu un amestec dezagregant sau cu reactivi solizi. Operația se face pe un capac de creuzet, într-un creuzet de porțelan, de platină, de nichel, de argint (după caz). Operația se începe la flacăra unui bec și se continuă de obicei la suflător. Se lasă apoi să se răcească vasul și se tratează reziduul cu un dizolvant potrivit.

Scanned with OKEN Scanner

ANALIZA CATIONILOR

GRUPA ACIDULUI CLORHIDRIC

(GRUPA I ANALITICĂ)

Din grupa acidului clorhidric fac parte ionii: Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Tl^+, Cu^+.

Structura lor electronică este:

Ag^+	2, 8, 18, 18
Hg_2^{2+}	(2, 8, 18, 32, 18 + 1) × 2
Pb^{2+}	2, 8, 18, 32, 18 + 2
Tl^+	2, 8, 18, 32, 18 + 2
Cu^+	2, 8, 18

Ionul Ag^+ are structura periferică de 18 electroni, ionii de Tl^+ și Pb^{2+} de 18 + 2 electroni, iar Hg_2^{2+} are structura de (18 + 1). 2 electroni, fiind însă dimerizat (nu se cunoaște ionul Hg^+).

Ionii Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+, Cu^+ sînt paramagnetici, electronii lor fiind împerechiați, respectiv spinurile lor electronice se compensează reciproc.

Datorită structurii electronice a ionilor din grupa acidului clorhidric, apar o serie de proprietăți, și anume:

— Ionii sînt polarizanți puternici, ei înșiși polarizîndu-se ușor. Cel mai ușor se polarizează ionii cu structura de 18 și 18 + 2 electroni. Această tendință determină proprietatea acestor ioni de a forma combinații greu solubile, compuși colorați, combinații complexe (vezi „Fenomenul de polarizare").

Datorită efectului de polarizare, ionii acestei grupe formează cu ionul Cl^- produși greu solubili (deosebire de subgrupa sulfobazelor din grupa a II-a analitică).

— Datorită fenomenului de polarizare, cationii acestei grupe avînd un înveliș electronic de 18 și 18 + 2 electroni, în interacțiunea lor cu ionul O^{2-} (foarte ușor deformabil) formează hidroxizi nestabili, dintre care unii — AgOH, $Hg_2(OH)_2$, CuOH — se descompun chiar în momentul formării, cu punerea în libertate a oxidului respectiv.

La hidroxidul de plumb apare caracterul de amfolit.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

ARGINTUL Ag

Greutatea atomică 107,880
Numărul de ordine 47, grupa I, perioada 5.
Straturile de electroni: 2, 8, 18, 18, 1.
Valența I, mai rar II.
Raza ionului $Ag^+ = 1{,}13$ Å.

Ionul Ag^+ are structura electronică a ultimului strat de 18 electroni (pseudosaturată), ceea ce îi imprimă o serie de caractere:

— este un ion incolor, hidratat.
— este un ion ușor polarizabil, el însuși fiind un polarizant.
— este un oxidant, fiind ușor redus de diferiți reducători (de exemplu Sn^{2+}, Cu, HCHO etc.) la argint metalic.

Datorită tendinței accentuate de a se deforma și totodată de a influența deformarea altor ioni, ionul Ag^+ prezintă următoarele tendințe:

1. De a forma numeroși compuși greu solubili. Aceste combinații apar deseori colorate, deși ionii lor sînt incolori, datorită deformabilității straturilor electronice.

Tabelul II

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor combinații greu solubile ale Ag^+

Produsul	Solubilitatea (S) moli/l	Produsul de solubilitate (P_S)
Ag_2SO_4	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$7{,}7\cdot10^{-5}$
$AgNO_2$	$2{,}7\cdot10^{-2}$	$7{,}2\cdot10^{-4}$
CH_3COOAg	$6{,}6\cdot10^{-2}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$
$AgBO_2$	$6{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$3{,}7\cdot10^{-3}$	$2{,}0\cdot10^{-7}$
Ag_2CO_3	$1{,}3\cdot10^{-4}$	$8{,}2\cdot10^{-12}$
Ag_2O (Ag^+, HO^-)	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{-8}$
$AgJO_3$	$2{,}3\cdot10^{-4}$	$5{,}3\cdot10^{-8}$
$Ag_2C_2O_4$	$1{,}4\cdot10^{-4}$	$1{,}1\cdot10^{-11}$
Ag_2CrO_4	$6{,}5\cdot10^{-5}$	$1{,}1\cdot10^{-12}$
$Ag_2[Fe(CN)_5NO]$	$5{,}8\cdot10^{-5}$	$7{,}8\cdot10^{-13}$
Ag_3PO_4	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}8\cdot10^{-18}$
$AgCl$	$1{,}3\cdot10^{-5}$	$1{,}7\cdot10^{-10}$
Ag_3AsO_3	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$4{,}5\cdot10^{-19}$
Ag_3AsO_4	$7{,}7\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-19}$
$AgSCN$	$1{,}1\cdot10^{-6}$	$1{,}16\cdot10^{-12}$
$Ag[Ag(CN)_2]$	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$2{,}0\cdot10^{-12}$
$AgBr$	$5{,}8\cdot10^{-7}$	$3{,}3\cdot10^{-13}$
$Ag_3[Fe(CN)_6]$	$2{,}5\cdot10^{-7}$	$9{,}8\cdot10^{-26}$
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	$2{,}2\cdot10^{-9}$	$1{,}5\cdot10^{-41}$
AgJ	$9{,}1\cdot10^{-9}$	$8{,}5\cdot10^{-17}$
Ag_2S	$6{,}3\cdot10^{-18}$	$1{,}0\cdot10^{-51}$

2. De a forma numeroase combinații complexe (anioni și cationi complecși), în care numărul de coordinație este de obicei 2.

$[Ag(CN)_2]^-$	$K = 9{,}0\cdot10^{-22}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$K = 4{,}0\cdot10^{-13}$
$[Ag(SCN)_2]^-$	$K = 1{,}7\cdot10^{-10}$
$[Ag(SO_3)_2]^{3-}$	$K = 4{,}0\cdot10^{-9}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$K = 6{,}3\cdot10^{-8}$
$[Ag(C_5H_5N)_2]^+$	$K = 6{,}8\cdot10^{-8}$
$[AgJ_2]^-$	$K = 1{,}3\cdot10^{-4}$
$[Ag(NO_2)_2]^-$	$K = 1{,}5\cdot10^{-3}$

Argintul este un metal nobil, adică are tendința de ionizare mică. Potențialul electrodic este: $E^\circ = +0{,}7995$ v, ceea ce arată că argintul poate fi scos din combinațiile sale de către hidrogenul atomic sau molecular.

Acidul clorhidric și acidul bromhidric atacă lent argintul, în contact cu aerul și în soluție concentrată, cînd se formează complexul acid. Mai ușor este atacat de HJ, reacția petrecîndu-se și în absența aerului:

$$2\ Ag + 4\ HCl = H_2 + 2\ H[AgCl_2]$$

Acidul fluorhidric este fără acțiune asupra argintului.

Hidrogenul sulfurat atacă ușor argintul, în prezența aerului umed, cu formare de Ag_2S neagră (reacția heparului):

$$4\ Ag + 2\ H_2S + O_2 = 2\ Ag_2S + 2\ H_2O$$

Această reacție este de fapt și cauza înnegririi argintului în aer.

Datorită activității sale reduse (element cu caracter slab electropozitiv), argintul nu reacționează cu acizii decît dacă acidul are și o acțiune oxidantă. Astfel, acidul sulfuric diluat nu atacă acest metal, nici la rece și nici la cald. Dacă acidul are o concentrație mai mare de 60° Bé, se produce atacul după schemele:

$$\overset{0}{2\ Ag} + \overset{VI}{H_2SO_4} = \overset{I}{Ag_2O} + \overset{IV}{SO_2} + H_2O$$

$$Ag_2O + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + H_2O$$

Se vede că formarea Ag_2SO_4 este determinată de prima reacție de oxido-reducere.

Acidul azotic fiind un oxidant mai puternic decît Ag^+:

$$E_{o(NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftarrows NO + 2H_2O)} = 0{,}96\ v \text{ și } E_{o(Ag^+ + e \rightleftarrows Ag)} = 0{,}7995\ v$$

reacționează ușor cu argintul, chiar dacă acidul este diluat și chiar la rece. Este, de altfel, cel mai bun dizolvant al argintului:

$$\overset{V}{4\ HNO_3} + \overset{0}{3\ Ag} = \overset{I}{3\ AgNO_3} + \overset{II}{NO} + 2\ H_2O$$

(O moleculă HNO_3 servește ca oxidant, iar 3 molecule iau parte la formarea sării de argint).

Reacția dintre argint și acidul azotic este activată în prezența urmelor de acid azotos ($E_o = 0{,}99$ v.).

Se cunosc doi oxizi ai argintului: Ag_2O (oxidul normal) și Ag_2O_2 (peroxidul).

Oxidul normal se formează prin acțiunea hidroxizilor alcalini asupra sărurilor de argint:

$$2\ Ag^+ + 2\ HO^- = Ag_2O + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidroxidul corespunzător, foarte nestabil, se formează începînd de la pH 8,5 și este de tărie mijlocie (constanta de disociere bazică a AgOH = $= 1 \cdot 10^{-4}$). O soluție de Ag_2O albăstrește hîrtia roșie de turnesol.

În prezența amoniacului, caracterul bazic al AgOH crește prin formarea hidroxidului complex diamminat: $[Ag(NH_3)_2]OH$.

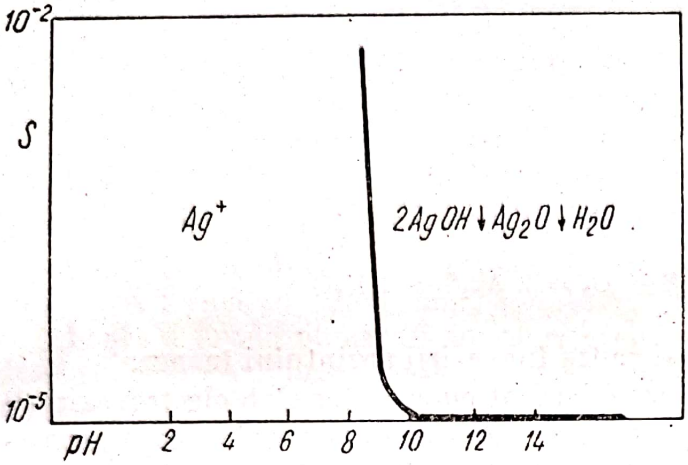


Fig. 34. — Solubilitatea oxidului de argint în funcție de pH.

Sărurile de argint sînt în cea mai mare parte practic insolubile. Este caracteristic faptul că sînt solubile numai sărurile care conțin un anion provenit de la un acid puternic: azotatul, cloratul, sulfatul, percloratul etc.

Sărurile de argint hidrolizează foarte puțin.

Halogenurile de argint sînt sensibile la lumină, descompunîndu-se în argint metalic și halogen (de exemplu AgCl se colorează mai întîi în violet, apoi verzui din cauza argintului fin divizat ce se formează). De fapt are loc un fenomen de oxido-reducere între ionii de Ag^+ și Hal^- (fenomen fotochimic).

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile argintului nu sînt volatile, deci nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Încălzite pe cărbune în amestec cu carbonat de sodiu, combinațiile argintului formează un grăunte metalic alb strălucitor de argint, solubil în acid azotic (deosebire de staniu).

Reacțiile care au loc sînt:

$$2\ AgNO_3 + Na_2CO_3 = Ag_2O + 2\ NaNO_3 + CO_2$$

$$2\ NaNO_2 + O_2$$

$$Ag_2O + C \longrightarrow 2\ Ag + CO$$

Soluția obținută prin tratarea grăuntelui de argint cu HNO_3 în exces precipită cu HCl (deosebire de Pb).

Reacții pe cale umedă

Se folosește o soluție de azotat de argint.

1. *Acidul clorhidric* precipită cu ionul Ag^+ clorura de argint, precipitat alb-caseos:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

Precipitatul format este practic insolubil în acid azotic. În prezența HCl în mic exces, solubilitatea scade, ca o consecință a retrogradării disocierii AgCl de către HCl (electrolit tare cu ion comun). Este solubil în HCl concentrat cu formare de acid cloroargentic:

$$AgCl + Cl^- = [AgCl_2]^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția ionică arată că AgCl se poate dizolva și în soluții concentrate de cloruri alcaline.

Acest complex nu este stabil și prin diluare se reprecipită clorura de argint.

Clorura de argint se dizolvă ușor în cianuri alcaline, tiosulfat alcalin, sulfiți, tiocianați, amoniac, piridină, ioduri alcaline și azotiți:

$$AgCl + 2\ CN^- = [Ag(CN)_2]^- + Cl^-$$
$$AgCl + 2S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$
$$AgCl + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$AgCl + 2\ SCN^- = [Ag(SCN)_2]^- + Cl^-$$

Se formează atît ioni complecși încărcați pozitiv (cationi), cît și ioni complecși încărcați negativ (anioni).

Din acești complecși, argintul poate fi precipitat prin acidulare, sub forma produsului cel mai greu solubil:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2\ H^+ = AgCl + 2\ NH_4^+$$
$$K[Ag(CN)_2] + H^+ = AgCN + HCN + K^+$$

Unii complecși precipită cu timpul, tot ca o consecință a formării produsului cel mai puțin solubil.

De exemplu:

$$2\ Na_3[Ag(S_2O_3)_2] \longrightarrow Ag_2S + Na_2SO_4 + 2\ Na_2S_2O_3 + SO_2 + S$$

Complexul argentotiosulfatultrisodic este foarte ușor descompus prin fierbere în soluții diluate sau prin acidulare:

$$2\ Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + 4HNO_3 = Ag_2S + 3SO_2 + 3S + 2H_2O + Na_2SO_4 + 4\ NaNO_3$$

Tratată cu hidrogen în stare născîndă, clorura de argint separă argintul metalic (hidrogenul se obține, de exemplu prin acțiunea Zn asupra H_2SO_4):

$$AgCl + H \longrightarrow HCl + Ag$$

Prin topire cu carbonați alcalini, AgCl este redusă la Ag metalic:

$$4\ AgCl + 2\ Na_2CO_3 = 4\ NaCl + 2\ CO_2 + O_2 + 2\ Ag$$

2. *Hidroxizii alcalini* precipită cu ionul Ag^+ oxidul de argint de culoare brună:

$$2\ Ag^+ + 2\ HO^- = Ag_2O + H_2O$$

AgOH alb precipită la pH $\sim$ 8,5 (soluție 10^{-2} m) și se deshidratează spontan în Ag_2O brun.

Oxidul de argint este practic insolubil în exces de reactiv, dar este solubil în HNO_3 și NH_3:

$$Ag_2O + 2\ H^+ = 2\ Ag^+ + H_2O$$
$$Ag_2O + 4\ NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2\ HO^-$$

Hidroxidul diamminoargentic, bază mai puternică decît AgOH, este nestabil și cu încetul se descompune; se formează amidură de argint explozivă:

$$2[Ag(NH_3)_2]OH \longrightarrow Ag_2NH + 3\ NH_3 + 2\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

În prezența sărurilor de amoniu se evită formarea amidurii de argint.

3. *Hidroxidul de amoniu* precipită la început oxidul de argint la fel ca hidroxizii alcalini, dar în acest caz precipitatul este solubil în exces de reactiv, cu formarea hidroxidului diamminoargentic.

$$2\ Ag^+ + 2\ HO^- = Ag_2O + H_2O$$
$$Ag_2O + 4\ NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3\ H_2O$$

De fapt, în soluție, se găsesc ionii $[Ag(NH_3)_2]^+$, HO^- și anionul sării de argint.

4. *Hidrogenul sulfurat* precipită cu ionul Ag^+ sulfura de argint neagră:

$$2\ Ag^+ + S^{2-} = Ag_2S$$

Precipitatul este solubil în acid azotic la cald:

$$\overset{II}{3\ Ag_2S} + \overset{V}{8\ HNO_3} = 6\ AgNO_3 + \overset{0}{3\ S} + \overset{II}{2\ NO} + 4\ H_2O$$

Sulfura de argint este practic insolubilă în amoniac și în soluție de tiosulfat alcalin, dar este solubilă în cianuri alcaline:

$$Ag_2S + 4\ CN^- = 2[Ag(CN)_2]^- + S^{2-}$$

Produsul de solubilitate al Ag_2S este $P_s = 2 \cdot 10^{-51}$. Concentrația ionilor Ag^+ într-o soluție saturată de Ag_2S este $6 \cdot 10^{-18}$ și această concentrație este suficientă pentru ca într-o soluție de KCN să se formeze ionul complex $[Ag(CN)_2]^-$, dar este insuficientă pentru a se forma ionii complecși $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, deoarece concentrația ionului Ag^+ în soluțiile 0,1 m ale ionilor complecși respectivi este:

ionul complex	*conc.* Ag^+
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$9 \cdot 10^{-9}$
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$4 \cdot 10^{-15}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$1 \cdot 10^{-22}$

Sulfura de argint este practic insolubilă în HCl diluat.

Sulfurile alcaline și sulfura de amoniu precipită de asemenea ionul Ag^+ sub formă de Ag_2S.

5. *Carbonații alcalini* precipită cu ionul Ag^+ carbonatul de argint de culoare albă:

$$2\ Ag^+ + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3$$

Precipitatul este solubil în HNO_3, NH_3, cianuri. Este practic insolubil în exces de reactiv.

Prin fierbere cu multă apă se formează Ag_2O brun:

$$Ag_2CO_3 + HOH \longrightarrow Ag_2O + H_2CO_3$$
$$\swarrow \quad \searrow$$
$$CO_2 + H_2O$$

Se poate forma și un produs intermediar, un carbonat bazic de culoare galbenă.

6. *Carbonatul de amoniu* formează cu ionul Ag^+ un precipitat alb de carbonat de argint:

$$2\ Ag^+ + CO_3^{2-} = Ag_2CO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Ag_2CO_3 este solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex aminat, ca o consecință a faptului că soluția conține amoniac, rezultat prin hidroliza carbonatului de amoniu.

$$Ag_2CO_3 + 4\ NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_2CO_3 + 4\ H_2O$$

7. *Fosfatul de sodiu* precipită cu ionul Ag^+ fosfatul triargentic de culoare galbenă:

$$3\ Ag^+ + 2\ HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_3PO_4 + H_2PO_4^-$$

Precipitarea nu este completă, deoarece din reacție rezultă ioni $H_2PO_4^-$, care au o acțiune solubilizantă asupra fosfatului triargentic (se formează un amestec tampon, al cărui pH determină o solubilizare parțială).

Este solubil și în amoniac, cînd se formează fosfatul diamminoargentic:

$$Ag_3PO_4 + 6\ NH_3 = 3[Ag(NH_3)_2]^+ + PO_4^{3-}$$

8. *Bromurile alcaline* formează cu ionul Ag^+ un precipitat alb-gălbui de AgBr:

$$Ag^+ + Br^- = AgBr$$

Precipitatul este practic insolubil în acizi minerali diluați, solubil în cianuri alcaline și tiosulfat; este solubil și în amoniac, dar solubilitatea este mai mică decît a AgCl, deoarece concentrația ionilor argint în soluția saturată de bromură de argint este mai mică.

Solubilitatea AgBr în amoniac este de circa 7—8 ori mai mică decît a AgCl și de circa 100 ori mai mare decît a AgJ, după cum rezultă din datele de mai jos:

solubil.AgCl	în mol/l	NH_4OH	$2 \cdot 10^{-2}$
solubil.AgBr	„	„	$3 \cdot 10^{-3}$
solubil.AgJ	„	„	$2 \cdot 10^{-5}$

9. *Iodurile alcaline* precipită cu ionul Ag^+ iodura de argint de culoare galbenă:

$$Ag^+ + J^- = AgJ$$

Precipitatul este practic insolubil în acizi minerali. De asemenea este practic insolubil în amoniac, deoarece concentrația ionului Ag^+ în soluția saturată de AgJ este insuficientă pentru ca împreună cu NH_3 să formeze ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$.

Faptul că AgJ este foarte puțin solubilă în amoniac, permite separarea acesteia de AgCl și AgBr.

AgJ este însă solubilă în cianuri alcaline și tiosulfat de sodiu, deoarece concentrația ionului Ag^+ corespunzătoare solubilității molare a AgJ este mai mare decît concentrația ionului Ag^+ în soluția ionilor complecși respectivi.

10. *Cromații alcalini* formează cu sărurile de argint un precipitat roșu-brun de cromat de argint:

$$2\ Ag^+ + CrO_4^{2-} = Ag_2CrO_4$$

Precipitatul este ușor solubil în acizi minerali și în amoniac:

$$Ag_2CrO_4 + 4\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4$$
$$2Ag_2CrO_4 + 4H^+ = 4Ag^+ + H_2Cr_2O_7 + HOH$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu bicromații se formează un precipitat roșu-brun de bicromat de argint:

$$2Ag^+ + Cr_2O_7^{2-} = Ag_2Cr_2O_7$$

Bicromatul de argint trece la fierbere în cromat de argint:

$$2Ag_2Cr_2O_7 + HOH \rightleftharpoons 2Ag_2CrO_4 + H_2Cr_2O_7$$

Dacă reacția cu bicromat alcalin se execută în mediu tamponat cu acetat de sodiu, se formează de la început cromat de argint:

$$Cr_2O_7^{2-} + 4Ag^+ + HOH + 2CH_3COO^- = 2Ag_2CrO_4 + 2CH_3COOH$$

11. *Tiosulfatul de sodiu* formează cu ionul Ag^+ un precipitat alb nestabil, care trece treptat în galben, roșu-brun și final în negru, cînd se formează sulfura de argint:

$$2Ag^+ + S_2O_3^{2-} = Ag_2S_2O_3$$

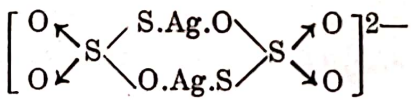
Schimbarea culorii se datorește hidrolizei tiosulfatului de argint, care are ca fază finală formarea sulfurii de argint (fenomenul poate fi considerat ca un fenomen de disproporționare):

$$Ag_2S_2O_3 + HOH = Ag_2S + H_2SO_4$$

Precipitatul de tiosulfat de argint este solubil în exces de reactiv:

$$Ag_2S_2O_3 + 3S_2O_3^{2-} = 2[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

Se admite că se formează mai mulți ioni complecși în care ionul tiosulfat se poate lega diferit de ionul Ag^+, în funcție de concentrația substanței care reacționează; uneori se formează un ciclu de forma[1]:



Forma stabilă este $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, ca o consecință a faptului că, atît ionul Ag^+, cît și ionul $S_2O_3^{2-}$ au tendința de a forma legături covalente.

Prin fierberea complecșilor de argint se depune Ag_2S neagră. De asemenea prin acidulare (fără ca aciditatea soluției să depășească anumite valori) se depune sulfura:

$$2Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + 4H^+ = Ag_2S + 3S + SO_4^{2-} + 3SO_2 + 2\,H_2O + 6Na^+$$

Tiosulfatul de argint este solubil în HNO_3, NH_3.

12. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Ag^+ un precipitat alb de cianură de argint, foarte ușor solubil în exces de reactiv:

$$Ag^+ + CN^- = AgCN$$
$$AgCN + CN^- = [Ag(CN)_2]^-$$

Dacă se toarnă soluția de azotat de argint peste cianură, la început nu se observă formarea unui precipitat, deoarece cianura se află în exces.

---

[1] D. I. Riabcikov și V. G. Silnicenko — *Isvestia Acad. Nauk. S.S.S.R.* 1949, nr. 4

Precipitatul apare numai după ce toată cianura a fost trecută în complex și acesta reacționează în continuare cu Ag^+:

$$Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-$$
$$[Ag(CN_2)^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2]$$

Ionul complex $[Ag(CN)_2]^-$ poate fi distrus de HNO_3, cînd reprecipită AgCN:

$$[Ag(CN)_2]^- + H^+ = AgCN + HCN$$

Deoarece din această reacție rezultă și HCN — substanță foarte toxică — se recomandă ca reacția să se execute sub nișe (atenție!).

Ionul complex dicianoargentic — cel mai stabil ion complex al argintului — este distrus de H_2S, cu formarea sulfurii de argint.

13. *Tiocianatul de amoniu* formează cu sărurile de argint un precipitat alb de tiocianat de argint:

$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$$

Precipitatul este practic insolubil în HNO_3 diluat, solubil în NH_3 și în exces de reactiv:

$$AgSCN + SCN^- = [Ag(SCN)_2]^-$$

Solubilizarea în amoniac este posibilă, deoarece concentrația ionilor Ag^+ dintr-o soluție saturată de AgSCN ($1{,}1 \cdot 10^{-6}$) este mai mare decît concentrația ionilor Ag^+ dintr-o soluție de complex amminat ($6{,}3 \cdot 10^{-8}$).

14. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Ag^+ un precipitat alb de ferocianură de argint:

$$4Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ag_4[Fe(CN)_6]$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic și în amoniac, dar este solubil în cianuri alcaline și tiosulfat:

$$Ag_4[Fe(CN)_6] + 8CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-} + 4[Ag(CN)_2]^-$$

Acidul azotic concentrat transformă ferocianura de argint albă în fericianură de argint de culoare roșie-portocalie, în urma unui fenomen de oxidare-reducere.

15. *Fericianura de potasiu* formează cu sărurile de argint un precipitat roșu-portocaliu:

$$3Ag^+ + [Fe(CN)_6]^{3-} = Ag_3[Fe(CN)_6]$$

Fericianura de argint este practic insolubilă în HNO_3, solubilă în NH_3 (deosebire de ferocianura de argint), în cianuri.

16. *Metalele comune*, ca de exemplu, Zn, Fe, scot argintul din combinațiile sale solubile și chiar din complecși (reacție de oxidare-reducere):

$$2Ag^+ + Zn = 2Ag + Zn^{2+}$$

Deplasarea argintului se explică prin potențialul pozitiv al acestuia ($E_0 = 0{,}7995$ v.). Orice metal cu un potențial normal negativ sau mai mic descarcă ionul Ag^+, reducîndu-l la metal (vezi seria tensiunilor electrochimice).

Scanned with OKEN Scanner

Ionul Fe^{2+}, care este un reducător mai puternic ($E_o = -0{,}04$ v.), reduce sărurile de argint la argint metalic:

$$Fe^{2+} + Ag^{+} = Ag + Fe^{3+}$$

Reacția se petrece în mediu neutru sau slab acid, cînd se împiedică formarea sărurilor bazice. Reducerea Ag^{+} are loc mai ușor la cald.

În toate aceste cazuri se depune argintul în stare de pulbere, de culoare cenușie-neagră.

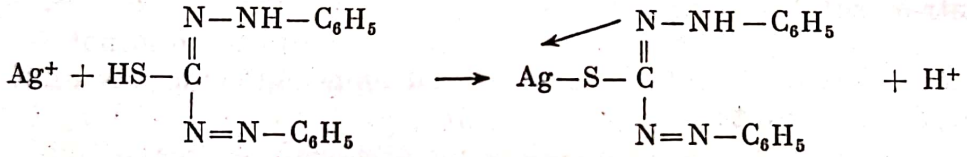
17. *Aldehidele* în general, și în special HCHO, precum și alte substanțe care conțin gruparea —CHO (glucoza, acidul formic etc.), reduc sărurile de argint la argint metalic, care se depune sub forma unei oglinzi. Reacția se efectuează în mediu amoniacal:

$$2[Ag(NH_3)_2]OH + HCHO = 2Ag + HCOONH_4 + H_2O + 3NH_3$$

O soluție amoniacală de azotat de argint constituie reactivul Tollens, cu ajutorul căruia se caracterizează funcția aldehidică.

Reactivi organici

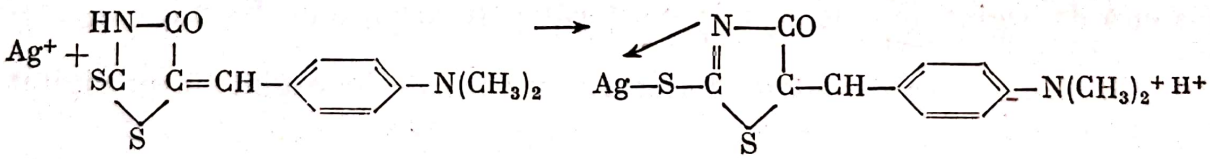
1. *Ditizona (difeniltiocarbazona)*[1] formează cu sărurile de argint, în mediu acid, un complex (ditizonat de argint) de culoare galbenă, solubil în tetraclorură de carbon:



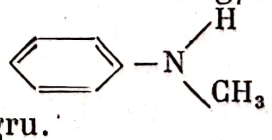
În mediu alcalin se formează un alt complex de culoare violetă, greu solubil în tetraclorură de carbon.

Sensibilitatea reacției: 10^{-6} g.

2. *Rodanina* (p. dimetilaminobenzilidenrodanin)[2] formează cu ionul Ag^{+}, în mediu acid un precipitat (sau o colorație) de culoare roșie-violetă. Reacția probabilă este:



Reacția este împiedicată de ionii Hg^{2+}, Cu^{2+}, Au^{+}, Pd^{2+}, Pt^{4+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}. Este o reacție foarte sensibilă. (Sens. $5 \cdot 10^{-6}$ ioni g/l.)

3. *Monometil-p-aminofenolul* (metol)[3]  formează cu ionul Ag^{+} un precipitat colorat în verde-negru.

Sensibilitatea reacției: 10^{-7} g.

Reacția este împiedicată de ionii mercurului și de acidul azotic.

---

[1] Fischer H. — *Z. Angew. Chem.*, 1929, nr. 42, p. 1025.
[2] Feigl F. — *Z. anal. Chem.*, 1928, nr. 74, p. 380.
[3] Velculescu A. I. — *Z. anal. Chem.*, 1932, nr. 90, p. 111.

Scanned with OKEN Scanner

PLUMBUL Pb

Greutatea atomică 207,21.
Numărul de ordine 82, grupa IV-a, perioada 6.
Straturile de electroni: 2, 8, 18, 32, 18, 4.
Valența: II și IV.
Raza ionului $Pb^{2+} = 1{,}32$ Å

Ionul Pb^{2+} se formează prin pierderea electronilor 6 p^2 și are structura periferică de 18 + 2 electroni (menține cei 2 electroni 6 s^2), ceea ce-i imprimă următoarele proprietăți:

— Este incolor.

— Este ușor polarizabil, el însuși fiind un polarizant.

— Este un reducător slab, datorită atracției destul de puternice a celor 2 electroni din stratul 6 s^2 de către nucleu, încît ei par incluși în masa celorlalți electroni.

— El manifestă caracter de reducător numai față de oxidanți foarte energici (deosebire de Sn^{2+}, din aceeași grupă, care este un reducător foarte puternic). În schimb, plumbul tetravalent este un oxidant puternic mai ales în mediu acid:

$$PbO_2 + 4\ H^+ + 2\ e \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\ H_2O;\ E_0 = 1{,}44\ v \text{ la } pH = O$$

Trecerea de la forma de valență inferioară la cea superioară este înlesnită în mediu alcalin:

$$Pb^{2+} + 2\ HO^- + H_2O_2 = PbO_2 + 2\ H_2O$$

Datorită faptului că ionul Pb^{2+} este ușor polarizabil, el însuși fiind polarizant, prezintă următoarele tendințe:

1. De a forma compuși greu solubili, legătura ionică suferind o deformare. De exemplu formează cu ionii ușor polarizabili S^{2-}, J^- precipitate greu solubile.

2. De a forma compuși colorați, deși anionul este incolor. Astfel, cu O^{2-} formează oxizi colorați (în galben sau roșu), cu S^{2-} formează sulfura neagră, cu J^- formează iodura galbenă. În acest din urmă caz este de remarcat că iodura în stare solidă este galbenă, dar, dacă se dizolvă în apă fierbinte, colorația dispare, deoarece substanța se disociază în ionii Pb^{2+} și J^- incolori, care nu se mai polarizează reciproc. Prin răcirea soluției se separă cristale galbene-aurii (se reface molecula de iodură de plumb).

3. De a forma săruri bazice:

$$Pb^{2+} + HOH \rightleftarrows PbOH^+ + H^+,$$

adică are loc hidroliza, cu formare de compuși bazici greu solubili.

Ionul Pb^{4+} există în puține combinații în stare solidă, deoarece hidrolizează puternic.

Tabelul III

Solubilitatea și produsul de solubilitate a combinațiilor plumbului la 18° — 20°

Combinația	Solubilitatea mol/l	Produsul de solubilitate
$PbCl_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$1{,}7 \cdot 10^{-5}$
$PbBr_2$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$6{,}3 \cdot 10^{-6}$
PbJ_2	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$8{,}7 \cdot 10^{-9}$
PbF_2	$2{,}1 \cdot 10^{-3}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$
$PbCO_3$	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-13}$
$PbHPO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-10}$
$PbCrO_4$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$Pb(C_2O_4)_2$	$5{,}6 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-11}$
$Pb(OH)_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-6}$	$2{,}8 \cdot 10^{-16}$
$Pb_3(PO_4)_2$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-32}$
$PbSO_4$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}2 \cdot 10^{-8}$
PbS	$3{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-29}$

Scanned with OKEN Scanner

4. De a forma combinaţii complexe, în care cifra de coordinaţie obişnuită este 4; complecşii au o solubilitate mică. Complecşii plumbului cu reactivii organice (complecşii chelatici), coloraţi diferit, sînt mai stabili.

Ionul Pb^{4+} are cifra de coordinaţie 6.

Pe această proprietate se bazează un caracter analitic foarte important al ionului Pb^{2+}, şi anume: toate combinaţiile sale sînt solubile în HCl concentrat, cu formare de acizi cloroplumbici şi în săruri de amoniu ale acizilor organici în mediu amoniacal. Hidroxidul de plumb este solubil în hidroxizi alcalini, cu formare de plumbiţi. Formarea plumbiţilor determină dizolvarea în hidroxizi alcalini a unor săruri ca $PbSO_4$, $PbCrO_4$ etc:

$$PbCrO_4 + 4\ HO^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

Plumbul este situat în seria tensiunilor electrochimice între Sn şi H: $E_0 = -0{,}126$ v.

Acizii clorhidric diluat, sulfuric (cu o concentraţie mai mică de 80%), nu atacă plumbul decît superficial, cînd se formează un strat protector de clorură, respectiv sulfat.

Acidul clorhidric concentrat dizolvă clorura cu formare de complex:

$$PbCl_2 + 2\ HCl = H_2[PbCl_4]$$

Acidul sulfuric concentrat dizolvă sulfatul cu formarea sulfatului acid de plumb:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

Dizolvantul plumbului este HNO_3 diluat:

$$3\ Pb + 8\ HNO_3 = 3\ Pb(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Acidul azotic concentrat nu atacă plumbul decît superficial, deoarece azotatul format nu este solubil în acid azotic concentrat.

În general, atacarea plumbului de către acizi este numai superficială, dacă din reacţie rezultă o substanţă practic insolubilă în acidul care atacă; dacă din contra produsul reacţiei este solubil, plumbul se dizolvă uşor.

Astfel, se dizolvă în acid acetic şi alţi acizi organici:

$$2\ CH_3COOH + Pb = Pb(CH_3COO)_2 + H_2$$

Atacarea plumbului de către acizi este înlesnită în prezenţa oxidanţilor ca o consecinţă a faptului că potenţialul electrodic este mărit prin formarea PbO ($E_0 = 0{,}578$ v. pentru sistemul oxidoreducător: $PbO + H_2O + 2e \rightleftarrows Pb + 2\ HO^-$

Plumbul se dizolvă în hidroxizi alcalini, formînd săruri (plumbiţi):

$$Pb + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2[Pb(OH)_4] + H_2$$

La cele două stări de valenţă corespund doi oxizi: PbO galben-roşcat (deosebire de oxizii corespunzători ai staniului şi germaniului care sînt negri) şi PbO_2 brun (deosebire de cei ai staniului şi germaniului care sînt albi).

Ambii oxizi sînt practic insolubili în apă. Ei sînt solubili în hidroxizi alcalini şi în acizi cu formare de săruri:

$$PbO + 2\ NaOH + H_2O = Na_2[Pb(OH)_4]$$

$$PbO_2 + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2[Pb[OH)_6]$$

$$PbO + 2\ HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$PbO_2 + 4\ HCl = PbCl_4 + 2H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Acestè comportări ca acid şi ca bază pot fi privite în legătură cu existenţa echilibrelor de disociere a hidroxizilor respectivi:

$$Pb^{2+} + 2HO^- \rightleftarrows Pb(OH)_2 \equiv H_2PbO_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2H^+ + [Pb(OH)_4]^{2-}$$

$$Pb^{4+} + 4HO^- \rightleftarrows Pb(OH)_4 \equiv H_4PbO_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2H^+ + [Pb(OH)_6]^{2-}$$

În afară de aceşti oxizi se mai cunosc următorii: Pb_2O, Pb_2O_3 şi Pb_3P_4. Ultimii doi sînt oxizi micşti ai plumbului tetravalent şi bivalent.

Reacţii pe cale uscată

— Combinaţiile volatile ale plumbului colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în albastru-albicios.

În cazul sulfatului de plumb, acesta se reduce întîi în flacără reducătoare pe o baghetă de oxid de magneziu, apoi se tratează cu o picătură de HNO_3 (cînd se degajă mirosul de H_2S) şi se introduce în flacăra oxidantă, obţinîndu-se astfel coloraţia caracteristică plumbului.

— Încălzite pe cărbune la suflător în amestec cu carbonat de sodiu, combinaţiile plumbului formează o granulă metalică de plumb, înconjurată de unele coucentrice (aureolă) de culoare galbenă, formate din oxid. Granula metalică este solubilă în acid azotic.

Reacţii pe cale umedă

Se foloseşte o soluţie de azotat de plumb.

1. *Acidul clorhidric* diluat precipită ionul Pb^{2+} sub formă de clorură de plumb de culoare albă (precipitat voluminos):

$$Pb^{2+} + 2\ Cl^- = PbCl_2$$

Precipitatul este relativ solubil în apă (la 25° se dizolvă 1,08%), mai solubil în apă fierbinte (3,34%). Din această cauză şi ca urmare a tendinţei de a forma autocomplex (G. Spacu şi colaboratorii) la separarea cationilor din grupa I analitică $PbCl_2$ rămîne uneori în soluţie, ionul Pb^{2+} fiind întîlnit şi la grupa II-a analitică.

Prin răcirea soluţiei fierbinţi de clorură de plumb se depun cristale aciculare strălucitoare de clorură de plumb.

Precipitatul de clorură de plumb este solubil în HCl concentrat, cînd se formează acid cloroplumbic

$$PbCl_2 + 2HCl = H_2[PbCl_4]$$

Prin diluarea soluţiei, acest complex este descompus cu depunere de clorură de plumb (complex labil).

Se dizolvă, de asemenea, în soluţii concentrate de cloruri alcaline cu formare de cloroplumbiţi alcalini; în acetat de amoniu în mediu amoniacal şi în hidroxizi alcalini.

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Pb^{2+} hidroxidul de plumb, precipitat de culoare albă:

$$Pb^{2+} + 2HO^- = Pb(OH)_2$$

Precipitatul format este solubil în acizi și în exces de reactiv. $Pb(OH)_2$ se comportă ca un anhidro-acid (vezi „Amfoliții").

Hidroxidul de plumb precipită la pH ~ 7,5 (în soluție 10^{-2} m) și este total precipitat între pH 7,7 și 10,3. La pH ~ 13 se dizolvă complet:

$$Pb(OH)_2 + 2HO^- = [Pb(OH)_4]^{2-}$$

(se admite că se formează și complexul $K[Pb(OH)_3]$

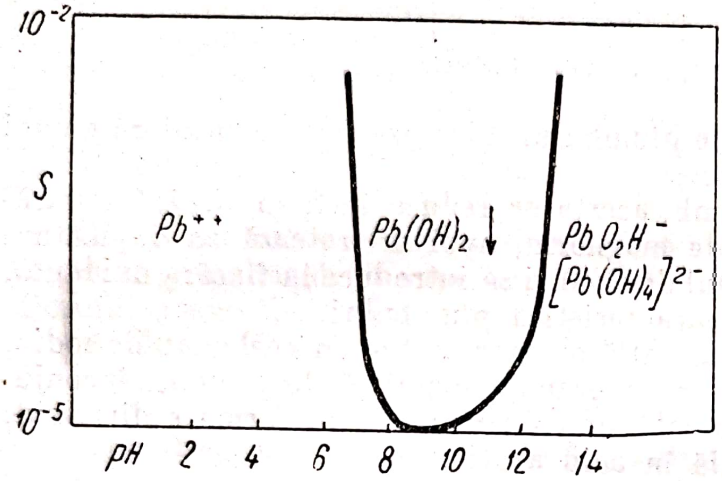


Fig. 35. — Solubilitatea hidroxidului de plumb în funcție de pH.

Prin tratare cu oxidanți (apă de brom, apă oxigenată etc.), soluțiile de plumbiți alcalini depun un precipitat brun de PbO_2:

$$K_2[Pb(OH)_4] + O = PbO_2 + 2KOH + H_2O$$

3. *Hidroxidul de amoniu* în exces precipită cu Pb^{2+} hidroxidul de plumb alb:

$$Pb^{2+} + 2HO^- = Pb(OH)_2$$

Precipitatul de $Pb(OH)_2$ este practic insolubil în exces de reactiv, deoarece pH soluției nu depășește valoarea 10,3 (mediu tamponat).

La tratarea unei sări de plumb cu o cantitate mică de hidroxid de amoniu se formează o sare bazică:

$$PbCl_2 + NH_4OH = Pb\begin{<}OH\\Cl\end{>} + NH_4Cl$$

(Precipitatul este coloidal, trecînd prin hîrtia de filtru.)

4. *Carbonații alcalini* precipită cu ionul Pb^{2+} carbonatul bazic de plumb alb:

$$3Pb^{2+} + 2\ CO_3^{2-} + 2HO^- = (PbCO_3)_2 \cdot Pb(OH)_2$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și în soluție 2 n de acid acetic.

5. *Acidul sulfuric* precipită cu ionul Pb^{2+} sulfatul de plumb alb:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$$

Sulfatul de plumb este practic insolubil în alcool și în acizi diluați; este solubil în HCl concentrat cu formare de acizi cloroplumbici (deosebire de $BaSO_4$):

$$PbSO_4 + 4HCl = H_2[PbCl_4] + H_2SO_4$$

Se dizolvă de asemenea în H_2SO_4 concentrat la fierbere, cînd se formează $Pb(HSO_4)_2$, care, ca și sulfatul acid de bariu, reprecipită $PbSO_4$ prin diluarea soluției.

Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de $BaSO_4$, $PbSO_4$ se dizolvă în hidroxizi alcalini cu formare de hidroxiplumbiți, în acetat sau tartrat de amoniu în mediu de amoniac (deosebire de $BaSO_4$ și SiO_2) cu formare de complecși:

$$PbSO_4 + 4KOH = K_2[Pb(OH)_4] + K_2SO_4$$

$$2PbSO_4 + 2CH_3COONH_4 + 2NH_4OH = O\begin{<}PbOOC-CH_3\\PbOOC-CH_3\end{>} + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

În atmosferă de hidrogen sulfurat, sulfatul de plumb trece cu încetul în PbS de culoare neagră, datorită produsului de solubilitate al PbS, care este mult mai mic decît al $PbSO_4$ (vezi tabelul cu produșii de solubilitate). Trecerea se face încet, deoarece $PbSO_4$ este o substanță puțin solubilă, care se găsește în echilibru cu ionii săi în concentrație mică.

6. *Hidrogenul sulfurat* precipită cu ionul Pb^{2+} sulfura de plumb neagră:

$$Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$$

Sulfura formată este practic insolubilă în HCl diluat, în sulfuri și polisulfuri alcaline. Se dizolvă în HCl concentrat, cînd se formează acid cloroplumbic:

$$PbS + 4HCl = H_2[PbCl_4)] + H_2S$$

Se dizolvă de asemenea în HNO_3, la fierbere. Dacă se folosește un acid mai diluat (HNO_3 2n), se formează azotatul de plumb:

$$\overset{II}{3PbS} + \overset{V}{8HNO_3} = 3Pb(NO_3)_2 + \overset{II}{2NO} + \overset{0}{3S} + 4H_2O$$

Prin această reacție se realizează separarea PbS de HgS.

Dacă se folosește HNO_3 concentrat, oxidarea S^{2-} merge pînă la SO_4^{2-}:

$$\overset{II-}{3PbS} + \overset{V}{8HNO_3} = \overset{VI+}{3PbSO_4} + \overset{II}{8NO} + 4H_2O$$

Dacă precipitarea sulfurii de plumb se face din soluție acidulată cu HCl, la început se formează un precipitat roșu-portocaliu de sulfoclorură de plumb (asemănare cu Hg^{II}):

$$2PbCl_2 + H_2S = S\begin{<}PbCl\\PbCl\end{>} + 2HCl$$

Sulfoclorura este descompusă de hidrogenul sulfurat, care precipită sulfura de plumb neagră:

$$SPb_2Cl_2 + H_2S = 2\ PbS + 2\ HCl$$

7. *Iodurile alcaline* precipită cu ionul Pb^{2+} iodura de plumb galbenă:

$$Pb^{2+} + 2J^- = PbJ_2$$

Iodura de plumb este mai puțin solubilă în apă decît clorura (0,6 g în 100 ml la 20°). Se dizolvă în apă fierbinte și formează o soluție incoloră, care conține ionii Pb^{2+} și J^- incolori; prin răcire se depun cristale galbene-aurii în formă de foițe hexagonale.

Scanned with OKEN Scanner

Se dizolvă, de asemenea, în soluții concentrate de ioduri alcaline, cu formare de iodoplumbiți alcalini, nestabili (prin diluare se depune PbJ_2):

$$PbJ_2 + 2KJ = K_2[PbJ_4]$$

(Constanta de instabilitate a ionului complex, după I.A. Korșunov, este $K = 6 \cdot 10^{-7}$).

Iodura de plumb se descompune treptat în aer umed și la lumină cu formare de oxid de plumb și iod.

8. *Fosfatul de sodiu* precipită cu ionul Pb^{2+} fosfatul terțiar de plumb alb:

$$_3Pb^{2+} + 4HPO_4^{2-} = Pb_3(PO_4)_2 + 2H_2PO_4^-$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali (HNO_3, HCl concentrat), hidroxizi alcalini (se formează hidroxiplumbiți alcalini); este practic insolubil în acizi organici (acetic, tartric).

9. *Cromații alcalini* precipită cu ionul Pb^{2+} cromatul de plumb galben:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$$

Precipitatul este practic insolubil în acid acetic, solubil în acizi minerali, hidroxizi alcalini (deosebire de cromatul de bariu), practic insolubil în amoniac (deosebire de cromatul de argint).

$$2PbCrO_4 + 4H^+ = 2Pb^{2+} + H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

$$PbCrO_4 + 4HO^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

Bicromații alcalini precipită de asemenea cromatul de plumb, deoarece în soluție apoasă ionii bicromat sînt în echilibru cu ionii cromat:

$$Cr_2O_7^{2-} + HOH \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

Cum cromatul de plumb este greu solubil, echilibrul se strică în sensul formării ionilor cromat, care leagă ionii de Pb^{2+}, formîndu-se $PbCrO_4$. Deoarece ionii de H^+ din sistemul de mai sus au o acțiune dizolvantă asupra cromatului de plumb, precipitarea sărurilor de plumb cu bicromați alcalini se execută în mediu tamponat (CH_3COOH/CH_3COONa), care leagă ionii H^+ sub formă de molecule de acid slab disociate.

$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 2CH_3COO^- + H_2O = 2PbCrO_4 + 2CH_3COOH$$

10. *Molibdatul de amoniu* formează cu ionii Pb^{2+} un precipitat alb de molibdat de plumb:

$$Pb^{2+} + MoO_4^{2-} = PbMoO_4$$

Molibdatul de plumb este mai puțin solubil decît sulfatul și cromatul de plumb.

11. *Cianurile alcaline* precipită cianura de plumb albă, practic insolubilă în exces de reactiv (deosebire de argint):

$$Pb^{2+} + 2CN^- = Pb(CN)_2$$

12. Sulfitul de sodiu formează cu ionul Pb^{2+} un precipitat alb de sulfit de plumb:

$$Pb^{2+} + SO_3^{2-} = PbSO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

13. *Tiosulfatul de sodiu* precipită cu ionii de Pb^{2+} tiosulfatul de plumb alb:

$$Pb^{2+} + S_2O_3^{2-} = PbS_2O_3$$

Precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex:

$$PbS_2O_3 + 2\ S_2O_3^{2-} = [Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$$

Prin fierberea soluției, complexul se descompune cu formare de sulfură de plumb. Descompunerea este accelerată în prezența unui acid sau a clorurii de amoniu:

$$[Pb(S_2O_3)_3]^{4-} + 2H^+ = PbS + 2S + 2SO_2 + SO_4^{2-} + H_2O$$

14. *Tiocianații alcalini și de amoniu* precipită cu ionul Pb^{2+} tiocianat de plumb, de culoare albă, practic insolubil în exces de reactiv:

$$Pb^{2+} + 2SCN^- = Pb(SCN)_2$$

15. *Ferocianura de potasiu* precipită cu ionul Pb^{2+} ferocianura de plumb, de culoare albă, practic insolubilă în acizi minerali diluați:

$$2Pb^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Pb_2[Fe(CN)_6]$$

16. *Datorită potențialului electrodic mic*, plumbul poate fi deplasat din combinațiile sale de numeroase metale.

Astfel, zincul metalic poate deplasa plumbul din soluțiile sărurilor lui.

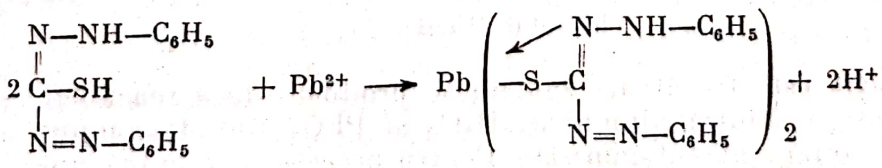
Dacă într-o soluție de azotat sau acetat de plumb se pun cîteva sîrme de zinc, plumbul deplasat se depune în cristale ca un pom, de unde numele de „pomul lui Saturn“:

$$Pb^{2+} + Zn = Pb + Zn^{2+}$$

Reactivi organici

1. *Difeniltiocarbazona (ditizona)*[1] formează cu sărurile de plumb, în soluție neutră sau amoniacală, un complex intern de culoare roșie-cărămizie. Reacția se execută în prezență de KCN și sare Seignette, iar reactivul se folosește în soluție cloroformică sau de tetraclorură de carbon.

Reacția se execută astfel: pe o sticlă de ceas se pun cîteva picături din soluția de analizat, 2—5 mg sare Seignette și cîteva picături de KCN 0,2%, apoi se adaugă o picătură de reactiv; în prezența ionilor Pb^{2+} apare colorația roșie-cărămizie. Se formează un complex intern:



pH optim pentru reacția cu ionul Pb^{2+} este cuprins între 9 și 11. În mediu acid, complexul este distrus; (la pH 2), distrugerea este cantita-

[1] Fischer H. — *Angew. Chem.*, 1929, nr. 42, p. 1025.

tivă). Prin agitare cu apă acidulată, ionul Pb^{2+} trece în stratul apos. Peste pH 11,5, culoarea virează în verde.

Reacţia se execută în prezenţa cianurii de potasiu pentru a trece sub formă de complecşi ionii Ag^+, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, care ar împiedica reacţia, deoarece şi aceştia formează complecşi cu ditizona. Reacţia se execută în prezenţa sării Seignette pentru a împiedica precipitarea hidroxizilor sau a sărurilor bazice.

Ionii Bi^{3+}, Sn^{2+} şi Tl^+ împiedică reacţia; de aceea ionul Bi^{3+} se precipită cu ditizona la pH 2, iar ionii Sn^{2+} şi Tl^+ trebuie întîi oxidaţi.

Oxidanţii care pot împiedica reacţia se îndepărtează prin reducere cu hidroxilamină. Sensibilitatea reacţiei 0,04 γ.

2. *Tioureea.* Azotatul de plumb, în soluţie azotică, formează cu tioureea un precipitat cristalin, de culoare albă:

$$[Pb(NO_3)_2]_2\,[CS(NH_2)_2]_{11}$$

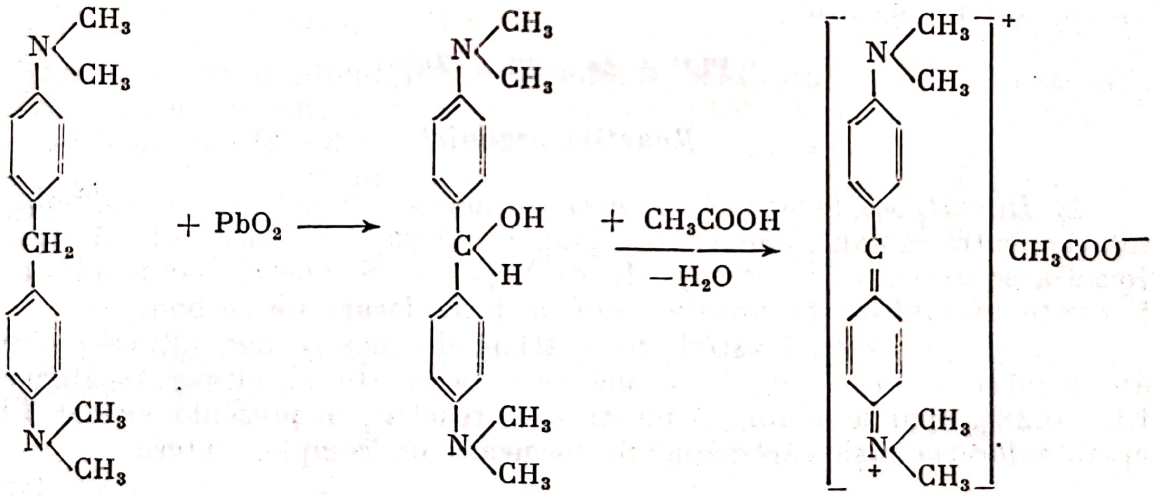
Reacţia se execută astfel: pe o sticlă de ceas se pune o picătură din soluţia de sare de plumb, o picătură HNO_3 2n şi o picătură soluţie saturată de tiouree în acid azotic 1n.

3. *Tetrametildiaminodifenilmetan*[1].

Bioxidul de plumb, în soluţie acetică, oxidează acest compus, dînd o coloraţie albastră (se formează hidrolul corespunzător).

Reacţia se execută astfel: pe o hîrtie de filtru se pune o picătură amoniac concentrat, o picătură perhidrol şi o picătură soluţie de sare de plumb; după cîteva minute se adaugă o picătură reactiv şi se acidulează cu acid acetic 2n, cînd apare o coloraţie albastră.

Reacţiile probabile:



hidrolul Michler

Coloraţia este trecătoare sau nu se produce, dacă reactivul este adăugat imediat în soluţia plumbică. H_2O_2 şi PbO_2 sînt descompuşi în mediu acid (cei 2 oxizi sînt antagonişti). Pentru aceasta se elimină apa oxigenată supunînd hîrtia vaporilor de apă.

$$(H_2O_2 + PbO_2 + 2H^+ = Pb^{2+} + O_2 + 2H_2O)$$

[1] Trillat A. — *Compt. rend.*, 1903, nr. 136, p. 1205.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii Bi^{3+} împiedică reacţia cînd sînt în cantitate mare; pentru aceasta se separă plumbul cu acid sulfuric şi apoi se execută reacţia cu sulfatul de plumb proaspăt preparat.

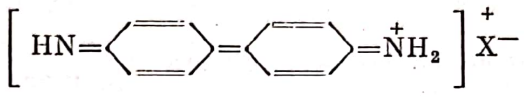
4. *pp' diaminodifenil (benzidina).*

Bioxidul de plumb rezultat prin oxidarea sării de plumb cu H_2O_2 formează cu benzidina în soluţie acetică albastrul de benzidină.

Reacţia se execută astfel: pe o hîrtie de filtru se pune o picătură de apă oxigenată în soluţie amoniacală şi o picătură soluţie de sare de plumb, apoi se ţine în vapori de apă, spre a elimina excesul de H_2O_2.

După răcire se pune o picătură soluţie acetică de benzidină, care, sub influenţa bioxidului de plumb, trece în albastrul de benzidină.

Culoarea se datoreşte formării unei sări semichinonice:



Apa oxigenată nu acţionează singură asupra benzidinei.

5. *Acidul picrolonic* (soluţie apoasă) formează, cu sărurile de plumb în soluţie neutră, un precipitat alb, cristalin de picrolonat de plumb $Pb(C_{10}H_7N_4O_5)_2$.

MERCURUL Hg

Greutatea atomică 200,61.
Numărul de ordine 80, grupa III-a, perioada 6.
Straturile de electroni: 2, 8, 18, 32, 18, 2.
Valenţa: I şi II.
Raza ionului Hg^{2+} 1,12 Å.

Mercurul formează două feluri de ioni: Hg_2^{2+} şi Hg^{2+}. Primul are structura electronică a ultimului înveliş $(18 + 1) \times 2$, iar cationul Hg^{2+} are ultimul înveliş format din 18 electroni, ceea ce determină caracterele generale ale acestora. Acestor doi ioni le corespund două feluri de combinaţii: mercuroase şi mercurice.

Ionul Hg_2^{2+} este un ion complex, în care cei doi atomi de mercur sînt legaţi între ei printr-o legătură covalentă:

$$[Hg:Hg]^{2+} \quad \text{sau} \quad Hg^{+} - Hg^{+}$$

Acest ion a fost pus în evidenţă în combinaţiile mercuroase în stare de vapori, prin măsurarea densităţii vaporilor, în combinaţiile solide prin cercetarea cristalelor cu ajutorul razelor X şi chiar în soluţie, prin măsurători de conductibilitate şi transport de ioni.

Astfel, dacă într-o soluţie de azotat mercuric se introduce mercur metalic şi se agită, se formează azotat mercuros alături de azotatul mercuric, ajungîndu-se la un echilibru între Hg^{2+} şi Hg_2^{2+} (În soluţia de azotat mercuros raportul dintre Hg^{2+}/Hg_2^{2+} este 1:156).

$$Hg^{2+} + Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest echilibru poate fi deplasat de la dreapta la stînga sub influența luminii, căldurii, sau a diferiților reactivi care formează cu ionii Hg^{2+} combinații mercurice greu solubile sau puțin disociate. În prezența mercurului metalic, echilibrul este deplasat de la stînga la dreapta; de aceea, pentru păstrarea sărurilor mercuroase în soluție, se introduce puțin mercur metalic.

Ionii Hg_2^{2+} nu există în soluție decît la un pH mai mic de 2,5.

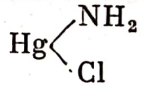
Datorită structurii lor electronice, ionii mercurului sînt incolori și diamagnetici. Ei se polarizează destul de ușor (mai ales ionii mercuroși), ceea ce explică tendința mare de a forma combinații greu solubile, cît și combinații complexe. De asemenea formează numeroase combinații colorate, deși ionii sînt incolori, tot ca urmare a fenomenului de polarizare.

Tabelul IV

Solubilitatea și produsul de solubilitate a cîtorva combinații ale mercurului

Produsul	S (moli/litru)	P_s
Hg_2O	$1{,}6 \cdot 10^{-8}$	$1{,}6 \cdot 10^{-23}$
Hg_2S	$3{,}0 \cdot 10^{-22}$	$1{,}0 \cdot 10^{-45}$
Hg_2Cl_2	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$	$1{,}1 \cdot 10^{-18}$
Hg_2Br_2	$2{,}8 \cdot 10^{-8}$	$5{,}2 \cdot 10^{-23}$
Hg_2J_2	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$	$4{,}5 \cdot 10^{-29}$
Hg_2CO_3	$9{,}3 \cdot 10^{-9}$	$9{,}0 \cdot 10^{-17}$
Hg_2CrO_4	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$
$Hg_2C_2O_4$	$3{,}0 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-13}$
$Hg_2(CN)_2$	$5{,}0 \cdot 10^{-14}$	$5{,}0 \cdot 10^{-40}$
$Hg_2(SCN)_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	$3{,}0 \cdot 10^{-20}$
HgO	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	$1{,}4 \cdot 10^{-26}$
HgS	$5{,}5 \cdot 10^{-27}$	$3{,}0 \cdot 10^{-53}$
$HgCl_2$	$3{,}0 \cdot 10^{-1}$	—
$HgBr_2$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$	—
HgJ_2	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	—

Mercurul are o mare tendință de a se lega prin covalențe, care se manifestă în formarea de combinații prin substituție, de exemplu cu multe molecule organice și cu amoniacul. Astfel, o soluție de $HgCl_2$ formează cu amoniacul clorura amidomercurică:



Mercurul formează doi oxizi, corespunzători celor doi ioni: Hg_2O negru și HgO. Se cunosc două modificații ale HgO, una roșie și alta galbenă, care se deosebesc numai prin starea lor de diviziune.

Hidroxizii corespunzători nu s-au putut izola, nefiind stabili. Cationii mercurului produc o deformație a ionului O^{2-}. Cum ionii Hg^{2+} au o structură periferică de 18 electroni și o rază destul de mare, deformația anionului O^{2-} de către cation și invers micșorează acțiunea de deformare a moleculei de apă, ceea ce explică nestabilitatea hidroxizilor; aceștia se descompun imediat (respectiv oxizii nu se hidratează).

Precipitarea hidroxizilor, respectiv a oxizilor, este determinată și de natura anionului sării de mercur (de exemplu în soluții perclorice, HgO începe să precipite la pH $= 2{,}4$, iar din soluții de $HgCl_2$ la un pH ~ 7).

Este caracteristic pentru unele combinații ale mercurului ($HgCl_2$, $Hg(CN)_2$) că, deși sînt destul de solubile în apă, nu se disociază decît extrem de puțin (concentrația ionilor Hg^{2+} într-o soluție de $HgCl_2$ este 10^{-8}, mai mică deci decît concentrația ionilor H^+ în apa pură).

Disocierea așa de mică a acestor substanțe se poate explica atît prin formarea de combinații complexe (molecule asociate — tendința acestor substanțe de a forma autocomplecși), cît și prin fenomenul de hidroliză.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în soluțiile de clorură mercurică se admite că se găsesc asociate cîte două sau trei molecule, cu formula complexă $Hg[HgCl_4]$ (pentru moleculele dimere) și $Hg[HgCl_3]_2$ (pentru moleculele trimere).

O altă cauză poate fi disocierea, care se produce în două trepte:

$$HgCl_2 \rightleftarrows HgCl^+ + Cl^-$$
$$HgCl^+ \rightleftarrows Hg^{2+} + Cl^-$$

În soluție apoasă, disocierea are loc aproape numai în prima treaptă.

În sfîrșit, disocierea foarte mică a sărurilor mercurice poate fi consecința fenomenului de hidroliză. De exemplu:

$$HgCl_2 + HOH \rightleftarrows HgOHCl + H^+ + Cl^-$$

Prin hidroliză, azotatul mercuric formează: HO—Hg—NO_3 sau chiar

$$O\begin{matrix}\diagup Hg—OH \\ \diagdown Hg—OH\end{matrix}$$

iar sulfatul mercuric formează prin hidroliză:

$$(HgO)_2HgSO_4$$

În lumina concepțiilor actuale, tendința ionilor Hg^{2+} de a forma compuși solubili, dar foarte puțin ionizați, se datorește fenomenului de polarizare, legătura ionică suferind o deformare puternică, ea fiind transformată în legătură covalentă.

După cum s-a arătat, ionul mercuric are tendința de a forma combinații complexe, în general cu un grad de stabilitate mijlociu; numărul de coordinație este 4, mai rar 3.

Dintre complecșii mercurului, mai des întîlniți sînt:

Tabelul V

Constantele de instabilitate ale unor ioni complecși ai mercurului

ionul complex	constanta de instabilitate
$[HgCl_4]^{2-}$	$6 \cdot 10^{-17}$
$[HgBr_4]^{2-}$	$2{,}2 \cdot 10^{-22}$
$[HgJ_4]^{2-}$	$5 \cdot 10^{-31}$
$[Hg(SCN)_4]^{2-}$	$1 \cdot 10^{-22}$
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4 \cdot 10^{-41}$
[HgE.D.T.A]$^{2-}$	$7{,}1 \cdot 10^{-23}$

Sărurile oxigenate ale mercurului formează ammine complexe:

$$[Hg(NH_3)_4]SO_4; \qquad [Hg(NH_3)_4](ClO_4)_2$$

Sulfura mercurică se dizolvă în sulfuri alcaline cu formarea de sulfosăruri, nestabile, care prin diluare depun sulfura:

$$HgS + K_2S = K_2[HgS_2]$$

Mercurul nu reacționează cu apa. Datorită potențialului său electrodic ($E_o = 0{,}86$ v), el fiind situat sub hidrogen, mercurul nu deplasează hidrogenul din acizi. Astfel, cu acidul clorhidric, nu reacționează decît în prezența aerului, reacția fiind foarte lentă, metalul acoperindu-se cu un strat alb de calomel. Reacția se produce mai ușor cu acidul bromhidric; ea se produce repede cu acidul iodhidric, chiar la temperatura obișnuită.

Mercurul nu reacționează cu acidul sulfuric diluat, dar reacția se produce cu acidul sulfuric concentrat și la cald:

$$Hg + H_2SO_4 = HgO + SO_2 + H_2O$$
$$HgO + H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2O$$

Reacția globală: $Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$

După cum se vede din reacție, întîi se formează oxidul mercuric și bioxidul de sulf, respectiv dizolvarea mercurului în acid sulfuric este însoțită de un fenomen de oxido-reducere.

Acidul azotic este dizolvantul obișnuit al mercurului. Cel mai bun randament se obține la temperatura de 30° cu un acid în concentrație de aproximativ 26%:

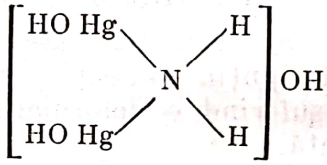
$$3Hg + 2HNO_3 = 3HgO + 2NO + H_2O$$
$$3HgO + 6HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 3H_2O$$

Reacția globală: $3\ Hg + 8\ HNO_3 = 3\ Hg(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$

În funcție de cantitatea de acid, se poate forma fie sarea mercuroasă, fie sarea mercurică.

Dizolvarea mercurului în acid azotic este accelerată prin adaos de $Hg_2(NO_3)_2$ sau $FeSO_4$.

Hidroxizii alcalini nu au nici o acțiune asupra mercurului; în schimb, amoniacul, în prezența aerului sau oxigenului, formează cu mercurul un compus complex, cunoscut sub numele de *baza Millon*:



Reacții pe cale uscată. Combinațiile mercurului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

Aproape toate combinațiile mercurului sublimează prin încălzire. Astfel, prin încălzire într-un tub de sticlă închis la un capăt, halogenurile sublimează pe pereții reci ai tubului: clorura mercuroasă dă un sublimat alb-cenușiu (din cauza unei descompuneri parțiale cu eliberare de mercur metalic); iodura mercurică dă un sublimat galben, care, prin frecare, trece în roșu (polimorfism); sulfura dă un sublimat negru.

Prin încălzirea combinațiilor oxigenate ale mercurului se formează întîi oxidul (sau săruri bazice), care apoi se descompun, mercurul sublimînd pe pereții reci ai tubului.

Amestecate cu carbonați alcalini și încălzite pe cărbune, combinațiile mercurului sînt reduse la mercur metalic, care se volatilizează.

Încălziți puternic cu CaO, KOH, NaOH sau carbonați alcalini, într-un tub închis la un capăt, compușii mercurului sînt distruși, metalul pus în libertate volatilizîndu-se:

$$Hg^{2+} + 2KOH \rightleftarrows HgO + H_2O + 2K^+$$
$$2HgO \rightleftarrows 2Hg + O_2$$

IONUL Hg_2^{2+}

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție acidă de azotat mercuros $Hg_2(NO_3)_2$.

1. *Acidul clorhidric* precipită ionul Hg_2^{2+} sub formă de clorură mercuroasă albă:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Clorura mercuroasă este practic insolubilă în acizi diluați; se dizolvă în acid azotic (deosebire de clorura de argint), apă regală, apă de clor (la cald), apă de brom. Dizolvarea se explică prin acțiunea oxidantă a acestor substanțe, care transformă clorura mercuroasă în clorură mercurică.

$$3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 = 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$3Hg_2Cl_2 + 6HCl + 2HNO_3 = 6HgCl_2 + 2NO + 4H_2O$$

$$Hg_2Cl_2 + Cl_2 = 2HgCl_2$$

$$Hg_2Cl_2 + Br_2 = HgCl_2 + HgBr_2$$

Calomelul se descompune în parte după ecuația:

$$Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + Hg \text{ (disproporționare)}$$

Lumina favorizează această descompunere.

Echilibrul între sarea mercuroasă și sarea mercurică este deplasat de la stînga la dreapta de către substanțele dizolvante cu acțiune oxidantă. Aceste substanțe acționează de fapt asupra mercurului metalic, pe care-l dizolvă. În felul acesta se explică de ce sînt dizolvanți numai substanțele amintite.

Calomelul se dizolvă în soluții concentrate de cloruri alcaline cu formare de complecși și separare de mercur:

$$Hg_2Cl_2 + 2Cl^- = [HgCl_4]^{2-} + Hg$$

Prin tratare cu amoniac, clorura mercuroasă se înnegrește; se formează un amestec de cloramidură mercurică, de culoare albă și mercur metalic negru (culoarea neagră a mercurului se explică prin faptul că el se separă sub formă fin divizată):

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \longrightarrow Hg\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown Cl\end{matrix} + Hg + NH_4Cl$$

Pe această reacție se bazează identificarea Hg_2^{2+} alături de Ag^+.

2. *Hidroxizii alcalini* precipită oxidul mercuros de culoare neagră; precipitarea poate începe chiar la pH 3—4:

$$Hg_2^{2+} + 2HO^- = Hg_2O + H_2O$$

Oxidul mercuros este practic insolubil în exces de reactiv. El este solubil în acid azotic. Prin fierberea soluției azotice, oxidul mercuros se descompune încet în HgO, galben și Hg; reacția este favorizată de lumină:

$$Hg_2O \longrightarrow \underbrace{HgO + Hg}_{\text{cenușiu}}$$

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Hg_2^{2+} (din azotatul mercuros) un precipitat de culoare cenușie-neagră, constituit dintr-un amestec de azotat amido-mercuric (alb) și mercur metalic (negru):

$$2Hg_2^{2+} + 4NO_3^- + 4NH_4OH = \left[O\begin{matrix}\diagup Hg\\ \diagdown Hg\end{matrix}\rangle NH_2\right]NO_3 + 3NH_4NO_3 + 3H_2O$$

Carbonatul de amoniu se comportă în mod asemănător, deoarece soluția lui aproasă conține o cantitate însemnată de amoniac format prin hidroliză (sarea unui acid slab cu o bază slabă hidrolizează puternic).

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Hg_2^{2+} un precipitat galben de carbonat mercuros:

$$Hg_2^{2+} + CO_3^{2-} = Hg_2CO_3$$

care se descompune după cîtva timp în oxid mercuric și mercur metalic:

$$Hg_2CO_3 = HgO + Hg + CO_2$$

Descompunerea este accelerată prin încălzire.

5. *Iodurile alcaline* formează cu ionul Hg_2^{2+} un precipitat verde-gălbui de iodură mercuroasă:

$$Hg_2^{2+} + 2J^- = Hg_2J_2$$

Precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formare de complex și separare de mercur metalic:

$$Hg_2J_2 + 2J^- = [HgJ_4]^{2-} + Hg$$

Iodura mercuroasă se descompune parțial astfel:

$$Hg_2J_2 \rightleftarrows HgJ_2 + Hg \text{ (disproporționare)}$$

HgJ_2 formează cu un exces de KJ ionul complex stabil $[HgJ_4]^{2-}$, ceea ce determină deplasarea echilibrului spre dreapta și descompunerea Hg_2J_2 în totalitate.

Lumina favorizează descompunerea iodurii mercuroase în iodură mercurică și mercur.

6. *Hidrogenul sulfurat* formează cu sărurile mercuroase un precipitat negru constituit din sulfură mercurică și mercur metalic:

$$Hg_2^{2+} + S^{2-} = HgS + Hg$$

Și în acest caz, din cauză că produsul mercuric este foarte puțin solubil, echilibrul dintre ionii mercuroși și mercurici este deplasat în sensul formării combinației mercurice ($P_{sHg_2S} = 1 \cdot 10^{-45}$ și $P_{sHgS} = 3 \cdot 10^{-53}$).

Sulfura de mercur se dizolvă în sulfuri alcaline, cu formare de sulfosare (deosebire de argint și plumb), dar nu se dizolvă în sulfură de amoniu (deosebire de As, Sb, Sn):

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2]$$

Precipitatul obținut (HgS + Hg) se dizolvă numai în parte, deoarece mercurul metalic este insolubil în sulfuri alcaline. Acesta se dizolvă în polisulfuri alcaline, care transformă întîi mercurul în sulfură mercurică și apoi în sulfosare:

$$Hg + Na_2S_2 = Na_2[HgS_2]$$

Precipitatul format din sulfură mercurică și mercur metalic este solubil în apă regală:

$$3HgS + 3Hg + 12HCl + 4HNO_3 = 6HgCl_2 + 4NO + 8H_2O + 3S$$

Scanned with OKEN Scanner

7. *Cianurile alcaline* formează cu sărurile mercuroase cianură mercurică și mercur metalic:

$$Hg_2^{2+} + 2CN^- = Hg(CN)_2 + Hg$$

Cianura mercurică este solubilă în apă, însă este o substanță care disociază extrem de puțin. Și în acest caz, echilibrul dintre ionii mercuroși și mercurici este deplasat de la stînga la dreapta, ca urmare a formării unui produs mercuric foarte puțin disociat.

8. *Tiocianatul de potasiu sau de amoniu* formează un precipitat cenușiu, constituit dintr-un amestec de tiocianat mercuric (precipitat alb) și mercur metalic (negru):

$$Hg_2^{2+} + 2SCN^- = Hg(SCN)_2 + Hg$$

Precipitatul este parțial solubil în exces de reactiv, rămînînd mercur metalic nedizolvat:

$$Hg(SCN)_2 + 2SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

9. *Fosfatul de sodiu* formează cu sărurile mercuroase un precipitat alb de fosfat mercuros :

$$3Hg_2^{2+} + 2HPO_4^{2-} = Hg_6(PO_4)_2 + 2H^+$$

Fosfatul mercuros este solubil în acid azotic.

10. *Cromații alcalini* formează un precipitat roșu de cromat mercuros:

$$Hg_2^{2+} + CrO_2^{2-} = Hg_2CrO_4$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic diluat, solubil în acid azotic concentrat. La rece se formează un precipitat voluminos, care la cald devine granulos.

11. *Clorura stanoasă în mediu de acid clorhidric* (reactivul *Bettendorf)* formează cu sărurile mercuroase un precipitat cenușiu:

$$Hg_2^{2+} + H_2[SnCl_4] + 2Cl^- = 2Hg + H_2[SnCl_6]$$

12. *Metalele comune* (zincul, fierul etc.) deplasează mercurul din sărurile mercuroase:

$$Hg_2^{2+} + Zn = Zn^{2+} + 2Hg$$

Cuprul deplasează mercurul, formînd cu mercurul deplasat un amalgam lucios:

$$Hg_2^{2+} + Cu \longrightarrow 2Hg + Cu^{2+}$$

Reactivii organici (vezi la cationul Hg^{2+}).

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA HIDROGENULUI SULFURAT

(GRUPA a II-a ANALITICĂ)

Din grupa hidrogenului sulfurat fac parte cationii care au o structură de mai puţin de 18, de 18 şi 18 + 2 electroni ai ultimului înveliş electronic:

Hg^{2+}	2, 8, 18, 32, 18
Bi^{3+}	2, 8, 18, 32, 18 + 2
Cu^{2+}	2, 8, 17
Cd^{2+}	2, 8, 18, 18
As^{3+}	2, 8, 18 + 2
As^{5+}	2, 8, 18
Sb^{3+}	2, 8, 18, 18 + 2
Sb^{5+}	2, 8, 18, 18
Sn^{2+}	2, 8, 18, 18 + 2
Sn^{4+}	2, 8, 18, 18

În afară de aceşti ioni mai des întîlniţi în analiză, din grupa a II-a analitică fac parte Ge^{IV}, Ru^{III}, Pd^{II}, Os^{IV}, Ir^{IV} şi Pt^{IV}.

Aceste structuri electronice imprimă ionilor mai sus indicaţi o serie de proprietăţi, printre care:

— sînt polarizanţi şi ei înşişi se polarizează;

— sînt oxidanţi, mai ales la treapta de valenţă superioară şi sînt reducători la treapta de valenţă inferioară (Sn^{2+}, As^{3+}, Sb^{3+}).

Datorită tendinţei pronunţate de polarizare, aceşti ioni formează o serie de combinaţii greu solubile.

Cu hidrogenul sulfurat în mediu acid, aceşti cationi formează sulfuri greu solubile (pH de precipitare $\sim$ 0).

Cationii acestei grupe formează numeroase combinaţii complexe (cu atît mai numeroase cu cît ionul este mai uşor deformabil).

Ionii grupei a II-a analitice se împart în două subgrupe: *sulfobaze* şi *sulfoacizi*. Sulfobazele sînt cationii Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} (Pb^{2+}), ale căror sulfuri nu prezintă caracter de sulfanhidridă, adică nu sînt solubile în mediul alcalin. Sulfoacizii sînt cationii ale căror sulfuri au caracter de sulfanhidridă, fiind solubile în mediu alcalin şi în sulfuri alcaline şi de amoniu, cu formare de tiosăruri (As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}).

Aceste două subgrupe se deosebesc şi prin alte caractere. Astfel, hidroxizii sulfobazelor nu au caracter amfoter (cu excepţia plumbului, clasat de altfel în grupa HCl). Aceşti hidroxizi se formează prin tratarea sărurilor

respective cu hidroxizi alcalini și au tendința de a se deshidrata; unii se deshidratează spontan (hidroxidul mercuric), alții numai la cald (hidroxizii de cupru, bismut, cadmiu).

Hidroxizii sulfoacizilor au caracter amfoter pronunțat; ei se dizolvă atît în acizi, cît și în hidroxizi alcalini. Caracterul lor acid este cu atît mai pronunțat, cu cît numărul straturilor de electroni este mai mic (el crește în ordinea Sn, Sb, As).

Caracterul acid, pentru același element, la treapta de valență superioară este mai accentuat decît la treapta de valență inferioară. Același lucru se observă și la sulfuri, al căror caracter de sulfanhidridă scade de la As la Sn. Astfel, sulfurile de arsen sînt solubile de exemplu în carbonat de amoniu, adică la un pH mai mic, pe cînd sulfurile de stibiu și staniu sînt solubile la un pH mai mare (se dizolvă puțin în carbonat de amoniu). La treapta de valență superioară, caracterul de sulfanhidridă este mai pronunțat (de exemplu SnS_2 se dizolvă în monosulfuri, pe cînd SnS nu se dizolvă).

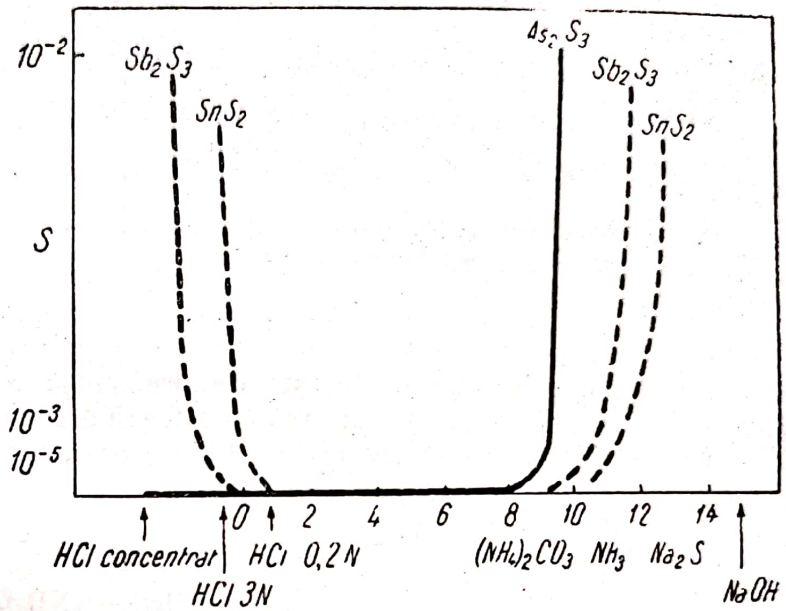


Fig. 36. — Solubilitatea sulfurilor de As^{III}, Sb^{III} și Sn^{IV} în funcție de pH.

De asemenea, sulfurile se dizolvă în mediu acid cu atît mai puțin cu cît caracterul de sulfanhidridă este mai pronunțat (vezi fig. 36).

IDENTIFICAREA IONULUI Hg^{2+}

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură sau azotat mercuric.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu ionul Hg^{2+} un precipitat negru de sulfură mercurică:

$$Hg^{2+} + S^{2-} = HgS$$

Se formează întîi sulfocloruri de culori diferite (albă, galbenă, roșie, brună și apoi neagră), cărora le corespund compuși chimici diferiți:

$$3HgCl_2 + 2H_2S = \underset{\text{alb}}{Hg\begin{matrix}S-Hg-Cl\\ S-Hg-Cl\end{matrix}} + 4\,HCl$$

Precipitatul negru de HgS se formează cu un exces de hidrogen sulfurat:

$$(HgS)_2 \cdot HgCl_2 + H_2S = 3\,HgS + 2\,HCl$$

Sulfura de mercur este practic insolubilă în acizi diluați la cald (chiar și în acid azotic d = 1,2), deosebindu-se astfel de sulfurile celorlalți cationi din subgrupa sulfobazelor (Bi, Pb, Cu, Cd).

Prin fierbere cu acid azotic concentrat, se formează întîi un sulfoazotat alb:

$$3\,HgS + 4\,HNO_3 = Hg_2S_2(NO_3)_2 + S + 2\,NO + 2\,H_2O$$

care, prin fierbere îndelungată, se transformă în azotat mercuric.

Sulfura mercurică se dizolvă în apă regală:

$$3\,HgS + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,HgCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Se dizolvă de asemenea în apă de brom. Se dizolvă ușor în sulfuri alcaline formînd o sulfosare (tiomercurat alcalin):

$$HgS + Na_2S = Na_2[HgS_2]$$

Pentru dizolvare se folosește de preferință o sulfură alcalină în prezență de hidroxid alcalin, care retrogradează disocierea hidrolitică a sulfurii.

Prin diluare sau la tratare cu o sare de amoniu, tiosarea este descompusă:

$$[HgS_2]^{2-} + HOH \rightleftarrows HgS + HS^- + HO^-$$

$$Na_2[HgS_2] + 2\,NH_4Cl \rightleftarrows HgS + (NH_4)_2S + 2\,NaCl$$

Sulfura de mercur este practic insolubilă în sulfură sau polisulfură de amoniu și în hidroxizi alcalini (asemănare cu sulfurile de plumb, bismut, cupru, cadmiu și deosebire de sulfurile de arsen, stibiu și staniu).

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Hg^{2+} un precipitat galben de oxid mercuric:

$$Hg^{2+} + 2HO^- = HgO + H_2O$$

Oxidul mercuric precipită la pH ~ 2,4 din soluție perclorică 10^{-2}m; din soluție apoasă de $HgCl_2$, oxidul precipită la pH ~ 7.

Nu se formează hidroxidul mercuric $Hg(OH)_2$, deoarece acesta pierde apa chiar în momentul formării (echilibrul $Hg(OH)_2 \rightleftarrows HgO + H_2O$ este deplasat mult spre dreapta).

Oxidul mercuric este solubil în acizi, cianuri alcaline, sulfiți alcalini și este practic insolubil în exces de reactiv.

Dacă la o soluție de clorură mercurică concentrată se adaugă hidroxid în cantitate mică, se formează cloruri bazice de culoare roșie-brună:

$$2\,HgCl_2 + 2\,Na^+ + 2\,HO^- = O\begin{matrix}\diagup Hg-Cl\\ \diagdown Hg-Cl\end{matrix} + 2\,NaCl + H_2O$$

$$3\,HgCl_2 + 4\,Na^+ + 4\,HO^- = Hg_3Cl_2O_2 + 4\,NaCl + 2\,H_2O$$

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu sărurile mercurice un precipitat alb constituit din amiduri. Astfel, cu clorura mercurică formează un precipitat alb de cloramidură mercurică:

$$HgCl_2 + 2\,NH_4OH = HgNH_2Cl + NH_4Cl + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Cloramidura mercurică este cunoscută și sub numele de *precipitat alb infuzibil*, deoarece prin încălzire sublimează; este solubilă în acizi minerali, precum și în soluții calde de clorură de amoniu.

Prin dizolvare la cald în clorură de amoniu se formează produsul $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$, care se descompune la rece; produsul este cunoscut sub numele de *precipitat fuzibil*, deoarece se topește prin încălzire.

$$Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl = [Hg(NH_3)_2]Cl_2$$

Dacă se tratează azotatul mercuric cu amoniac, se formează azotatul amido-oxi-mercuric, precipitat alb:

$$2\,Hg(NO_3)_2 + 4\,NH_4OH = \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}NH_2\right]NO_3 + 3\,NH_4NO_3 + 3\,H_2O$$

4. *Carbonații alcalini* formează cu clorura mercurică un precipitat roșu-brun de clorură bazică:

$$CO_3^{2-} + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,HO^- + H_2CO_3$$

$$3\,HgCl_2 + 4\,HO^- = Hg_3Cl_2O_2 + 4\,Cl^- + 2\,H_2O$$

În cazul azotatului mercuric se formează un precipitat roșu-brun de carbonat bazic:

$$4\,Hg(NO_3)_2 + 4\,Na_2CO_3 \longrightarrow O = C\begin{matrix}O-Hg-O-Hg\\O-Hg-O-Hg\end{matrix}O + 3CO_2 + 8\,NaNO_3$$

Acest produs se descompune prin încălzire cu formare de oxid mercuric (deosebire de clorura bazică de mercur):

$$Hg_4O_3CO_3 = 4HgO + CO_2$$

5. *Carbonatul de amoniu* formează cu sărurile mercurice aceleași precipitate ca și hidroxidul de amoniu, deoarece soluția apoasă de carbonat de amoniu conține hidroxid de amoniu format prin hidroliză:

$$HgCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = Hg\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix} + CO_2 + NH_4Cl + H_2O$$

6. *Carbonații acizi ai metalelor alcaline* formează precipitate roșii-brune de carbonați bazici numai cu azotatul mercuric:

$$4\,Hg(NO_3)_2 + 8\,NaHCO_3 = Hg_4O_3CO_3 + 7\,CO_2 + 4\,H_2O + 8\,NaNO_3$$

Carbonații acizi ai metalelor alcaline nu precipită ionul Hg^{2+} dintr-o soluție de clorură mercurică, deoarece concentrația ionilor Hg^{2+} este insuficientă pentru a atinge valoarea produsului de solubilitate a combinației respective.

7. *Fosfatul de sodiu* precipită cu ionul Hg^{2+} fosfatul terțiar de mercur, alb:

$$3\,Hg^{2+} + 2\,HPO_4^{2-} \rightleftarrows Hg_3(PO_4)_2 + 2\,H^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul este solubil în acid clorhidric și acid azotic.

8. *Iodurile alcaline* formează cu ionul Hg^{2+} un precipitat roșu de iodură mercurică:

$$Hg^{2+} + 2J^- = HgJ_2$$

Dacă se adaugă puțină iodură alcalină la o soluție de sare mercurică, se formează întîi iodura mercurică galbenă, care nu este stabilă și trece în modificația roșie, stabilă. Această trecere se produce uneori după cîtva timp.

Iodura mercurică este solubilă în alcool, mai ales la cald (1 g iodură mercurică se dizolvă în 50 g alcool fierbinte). Este ușor solubilă în exces de reactiv, cu formarea ionului complex tetraiodomercuric:

$$HgJ_2 + 2\,J^- = [HgJ_4]^{2-}$$

Tetraiodomercuriatul alcalin are un grad de stabilitate mijlocie, adică se disociază în soluție apoasă în ionii $[HgJ_4]^{2-}$ și K^+, iar anionul complex se disociază la rîndul său în ioni Hg^{2+} și J^-.

Concentrația ionilor Hg^{2+} în soluția complexului este mică, astfel că hidroxizii alcalini nu precipită mercurul. Hidrogenul sulfurat precipită sulfura neagră de mercur, ceea ce dovedește că soluția complexului conține totuși o cantitate suficientă de ioni Hg^{2+}, pentru a se depăși valoarea produsului de solubilitate a sulfurii și aceasta precipită (vezi produșii de solubilitate și constantele de disociere a ionilor complecși ai combinațiilor mercurului).

Tetraiodomercuriatul de potasiu în soluție alcalină constituie *reactivul Nessler* (vezi reacțiile ionului NH_4^+), iar în soluție neutră *reactivul Mayer*.

9. *Cromații alcalini* formează cu ionul Hg^{2+} un precipitat galben de cromat de mercur:

$$Hg^{2+} + CrO_4^{2-} = HgCrO_4$$

Dacă soluția se aduce la fierbere, culoarea precipitatului virează în roșu; se formează probabil o sare bazică. Același fenomen se petrece și la rece, însă mult mai lent.

10. *Bicromatul de potasiu* precipită de asemenea cromatul mercuric într-o soluție de azotat mercuric:

$$2\,Hg^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + HOH \rightleftarrows 2\,HgCrO_4 + 2\,H^+$$

Și în acest caz se formează după cîtva timp cromatul bazic de culoare galbenă-brună.

Bicromatul de potasiu nu precipită ionul Hg^{2+} dintr-o soluție de clorură mercurică (vezi explicația la reacția cu carbonații acizi alcalini).

11. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Hg^{2+} cianura mercurică, produs solubil dar extrem de puțin disociat:

$$Hg^{2+} + 2\,CN^- = Hg(CN)_2$$

Cu exces de reactiv se formează un complex:

$$Hg(CN)_2 + 2\,CN^- = [Hg(CN)_4]^{2-}$$

care este cel mai stabil complex al mercurului.

Cianura mercurică este singura cianură de metal greu solubilă în apă.

Scanned with OKEN Scanner

După unii autori, la tratarea unei soluții de clorură mercurică cu un exces de cianură alcalină, iau naștere pe lîngă complexul $K_2[Hg(CN)_4]$, complecși care conțin în sfera interioară, atît halogeni, cît și grupări cian:

$$HgCl_2 + 2\,KCN = Hg(CN)_2 + 2KCl$$
$$Hg(CN)_2 + KCl = K[Hg(CN)_2Cl]$$
$$Hg(CN)_2 + 2\,KCl = K_2[Hg(CN)_2Cl_2]$$

Într-o soluție conținînd un exces mare de cianură alcalină predomină ionii complecși $[Hg(CN)_4]^{2-}$.

Menționăm că o soluție de cianură mercurică are reacție neutră, deoarece sarea este practic nedisociată și deci ea nu conține ioni Hg^{2+} și CN^- care să permită ca fenomenul de hidroliză să aibă loc.

12. *Tiocianații alcalini și de amoniu* formează cu ionul mercuric un precipitat de tiocianat mercuric:

$$Hg^{2+} + 2SCN^- = Hg(SCN)_2$$

Precipitarea nu are loc decît într-o soluție de azotat mercuric. Precipitatul de tiocianat mercuric este solubil în exces de reactiv cu formare de complex solubil:

$$Hg(SCN)_2 + 2SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

13. *Ionul mercuric este un oxidant*; el poate fi redus la mercur mercuros și chiar la mercur metalic.

a) *Clorura stanoasă* reduce sărurile mercurice, întîi la clorură mercuroasă de culoare albă și apoi la mercur metalic; se obține final un precipitat cenușiu (amestec de Hg_2Cl_2 și Hg metalic):

$$2\,Hg^{2+} + H_2[SnCl_4] + 4\,Cl^- = Hg_2Cl_2 + H_2[SnCl_6]$$
$$Hg_2Cl_2 + H_2[SnCl_4] = 2\,Hg + H_2[SnCl_6]$$

După cum se știe, soluția de clorură stanoasă este stabilă numai în prezența acidului clorhidric (pH al soluției trebuie să fie mai mic de 1), așa că orice sare mercurică în prezența HCl este redusă la clorură mercuroasă sub acțiunea reducătoare a clorurii stanoase.

b) *Sulfatul feros* reduce, la fierbere, azotatul mercuric la mercur metalic:

$$Hg^{2+} + 2Fe^{2+} = 2Fe^{3+} + Hg$$

Reacția nu are loc cu o soluție de clorură mercurică, aceasta fiind foarte puțin disociată.

c) *Bioxidul de sulf*, în soluție apoasă, reduce clorura mercurică la clorură mercuroasă, care se depune sub forma unui precipitat alb, cristalin:

$$2\,Hg^{2+} + 2\,Cl^- + SO_3^{2-} + H_2O = Hg_2Cl_2 + SO_4^{2-} + 2\,H^+$$

d) *Metalele comune* (Al, Zn, Fe etc.), precum și cuprul reduc sărurile de mercur la mercur metalic:

$$Hg^{2+} + Zn = Hg + Zn^{2+}$$

(Pe această reacție se bazează o metodă de determinare cantitativă a sărurilor de mercur, stabilită de prof. Gh. Ciogolea, Gh. Morait și N. Teodorescu.)

$$Hg^{2+} + Cu = Hg + Cu^{2+}$$

Scanned with OKEN Scanner

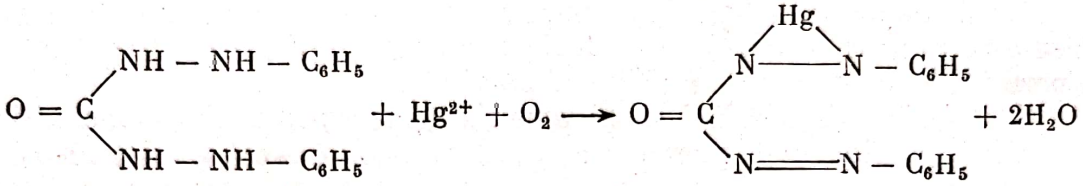
Se formează pe lama de cupru o pată cenuşie, care, prin frecare, devine albă ca argintul, formîndu-se un amalgam de cupru.

Reactivi organici pentru ionii Hg_2^{2+} şi Hg^{2+}

1. *Difenilcarbazida*[1] dă cu sărurile mercuroase şi mercurice, în soluţii neutre sau slab acide, o coloraţie albastră-violetă intensă. La adăugare de cloroform sau sulfură de carbon şi agitare, coloraţia dispare.

Coloraţia obţinută cu sărurile mercuroase dispare la adăugare de benzen (deosebire de sărurile mercurice).

Scott recomandă ca această reacţie să se execute în prezenţa carbonatului de sodiu solid, indicînd următoarea ecuaţie chimică:

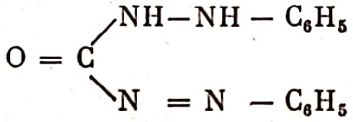


Sensibilitatea reacţiei este 1 : 1 000 000.

Reacţia se execută astfel: o bucată de hîrtie de filtru se înmoaie într-o soluţie alcoolică 1% de difenilcarbazidă proaspăt preparată, apoi se pune o picătură din soluţia de analizat; formarea unei pete de culoare violetă sau albastră indică prezenţa mercurului.

Aceeaşi reacţie are loc cu numeroşi ioni, ca de exemplu: CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, Cd^{2+}.

2. *Difenilcarbazona*[2]



dă o coloraţie violetă cu o soluţie neutră de sare mercurică.

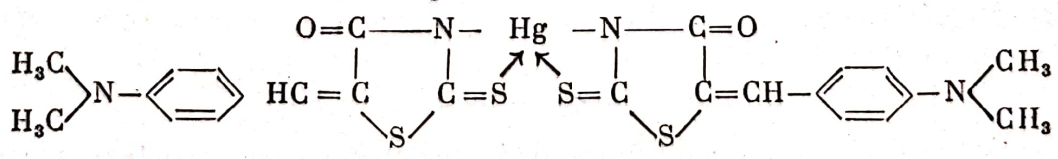
Proba se efectuează astfel: soluţia de cercetat se neutralizează sau se aduce la o reacţie slab alcalină (pH optim 7—8) folosind o soluţie 1% de acetat de sodiu (sare hidrolizabilă), apoi se adaugă o picătură de reactiv; în prezenţa mercurului apare o coloraţie albastră sau violetă. Cu această reacţie se poate pune în evidenţă 1 : 10 000 000 g mercur.

Reacţia este stînjenită în prezenţa ionilor Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, NO_2^-, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}.

3. *p. dimetilaminobenziliden-rodanin*[3] dă cu ionii mercuroşi, în soluţie neutră sau slab acidulată cu acid azotic, o coloraţie purpurie-strălucitoare. În prezenţa acidului clorhidric se precipită clorura mercuroasă.

Ionii mercurici dau o coloraţie roşie în soluţii neutre sau slab acidulate cu acid azotic; această coloraţie dispare în prezenţa HCl, KCN. Intensitatea culorii depinde de gradul de ionizare a sării mercurice.

Se admite că se formează produsul:

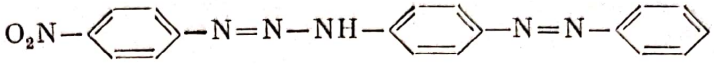


[1] P. Cazeneuve — *Compt. rend.*, 1900, nr. 131, p. 346.
[2] A. Stock şi W. Zimmermann — *Z. Angew Chem.*, 1928, nr. 41, p. 547.
[3] K. Heller şi P. Krumholz — *Mikrochemie*, 1929, nr. 7, p. 214.

Scanned with OKEN Scanner

Sensibilitatea reacției este circa 1 : 2 000 000.
Reacția este împiedicată de ionii Ag^+, Cu^+.

4. *p. nitrobenzendiaminoazobenzen (cadion)* dă cu sărurile de



mercur, în prezența cianurii de potasiu și în mediu alcalin, o culoare violetă. Sensibilitatea reacției este foarte mare (1 : 20 000 000).

Se cunosc și alți reactivi organici pentru ionul Hg^{2+}. De exemplu, *ditizona* formează un complex intern de culoare galbenă-portocalie (în mediu acid) și roșie-purpurie (în mediu alcalin). *Aloxanul* dă o colorație roșie-carmin de purpureat de mercur. *Tionalida* precipită, din soluții puternic acide de săruri mercurice, un complex intern greu solubil.

BISMUTUL Bi

Greutatea atomică 209,00.
Numărul de ordine 83, grupa a V-a, perioada 6.
Straturile electronice: 2, 8, 18, 32, 18, 5.
Valența: III, V, (IV).
Raza ionului Bi^{3+} 1,02 Å.

Bismutul există sub formă de cationi numai la treapta de valență III, la treapta de valență V existînd sub formă de anion (bismutați).

Cationul Bi^3 are pe ultimul strat 18 + 2 electroni, fiind un polarizant puternic și, în același timp, este unul din ionii ușor polarizabil, ceea ce explică o serie din însușirile acestui ion.

Astfel, cationul Bi^{3+} nu poate exista în soluție decît la pH $\sim$ 0. La un pH mai mare formează ioni bazici ca: $BiOH^{2+}$, BiO^+ etc. De aci tendința foarte accentuată a sărurilor de bismut de a hidroliza:

$$Bi^{3+} + H_2O \rightleftarrows BiO^+ + 2H^+$$

Pentru a deplasa echilibrul spre stînga se adaugă un acid (pH $\sim$ 0).

În funcție de diluare și temperatură, hidroliza sărurilor de bismut poate duce pînă la formarea hidroxidului.

Cationul Bi^{3+} se comportă ca un acid puternic.

Datorită fenomenului de polarizare, acest cation manifestă tendința de a forma combinații complexe (dintre complecșii anorganici, mai stabili sînt cei cu J^-, $S_2O_3^{2-}$). Deși este incolor, ionul Bi^{3+} formează complecși colorați diferit, fapt ce se datorește fenomenului de polarizare (de exemplu $[BiJ_4]^-$, $[BiJ_5]^{2-}$, $[BiJ_6]^{3-}$, $[Bi(SCN)_4]^-$. Interesantă este tendința ionului $[BiJ_4]^-$ de a forma complecși greu solubil cu bazele organice.

Oxidul de bismut Bi_2O_3, de culoare galbenă, care devine la încălzire brun, este insolubil în apă. Hidroxidul de bismut are un caracter bazic destul de pronunțat și este insolubil între pH 1 și 13. Caracterul său bazic [deosebire de $Sb(OH)_3$ și $As(OH)_3$ din aceeași grupă a sistemului periodic, care au un caracter amfoter] explică proprietatea de a se dizolva numai în acizi și foarte puțin în hidroxizi concentrați și la cald.

Prin încălzire, hidroxidul de bismut se deshidratează trecînd în hidroxid de bismutil BiOOH, de culoare galbenă.

După cum s-a arătat, sărurile de bismut hidrolizează ușor; la dizolvarea lor în apă se obțin soluții tulburi (formare de produși greu solubili).

Tabelul VI

Solubilitatea și produsul de solubilitate a cîtorva combinații ale bismutului

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
BiOCl	$7{,}4 \cdot 10^{-5}$	$7{,}0 \cdot 10^{-9}$
BiOOH	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$
Bi_2S_3	$1{,}7 \cdot 10^{-15}$	$1{,}6 \cdot 10^{-72}$
$BiONO_3$	—	$5{,}01 \cdot 10^{-7}$
$BiPO_4$	$3{,}6 \cdot 10^{-12}$	$1{,}3 \cdot 10^{-23}$
$Bi(OH)_3$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	$4{,}3 \cdot 10^{-31}$

La treapta de valență V, bismutul nu există decît în combinații greu solubile, ca Bi_2O_5 și bismutați, care sînt nestabili, manifestînd o puternică tendință de a trece în combinații trivalente.

$$E_0\ (BiO_3^- + 4H^+ + 2e \rightleftarrows BiO^+ + 2H_2O) = 1{,}8\ v.$$

Datorită acestui potențial ridicat, bismutații sînt oxidanți puternici.

Acidul corespunzător pentoxidului de bismut este de tipul $HBiO_3$, sau poate fi considerat ca un oxid hidratat: $Bi_2O_5 \cdot H_2O$.

Bismutul are caracter metalic slab ($E_0 = 0{,}22$ v la pH = 0), fiind situat sub hidrogen în seria tensiunilor electrochimice. Din această cauză, el nu poate deplasa hidrogenul din acizi; nu se dizolvă decît în acizii care acționează asupra lui ca oxidanți.

Se dizolvă în HNO_3 și în H_2SO_4 concentrat, la cald:

$$2Bi + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 4H_2O$$

În acid sulfuric concentrat fierbinte are loc reacția:

$$2Bi + 6H_2SO_4 = 2Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Bismutul este practic insolubil în HCl și în H_2SO_4 diluat rece.

Ionul Bi^{3+} poate fi ușor redus la metal cu diferiți reducători (staniți alcalini, metale comune etc.).

Reacții pe cale uscată

— Sărurile de bismut, luate pe o baghetă de magneziu, colorează flacăra incoloră a unui bec în alb-albăstrui (nu se folosește firul de platină, deoarece este atacat de combinațiile bismutului).

— Prin încălzirea sărurilor de bismut în amestec cu un carbonat alcalin pe cărbune, la suflător, se formează un grăunte de bismut metalic, cu o aureolă galbenă de oxid de bismut:

$$2Bi^{3+} + 3Na_2CO_3 = Bi_2O_3 + 6Na^+ + 3CO_2$$
$$Bi_2O_3 + 3C = 2Bi + 3CO$$

Grăuntele de bismut se poate caracteriza folosind una din proprietățile sale: este casant, se dizolvă în acid azotic.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție acidă de clorură de bismut.

1. *Hidrogenul sulfurat* precipită cu sărurile de bismut, în mediu acid, sulfura de bismut de culoare brună-neagră:

$$2Bi^{3+} + 3S^{2-} = Bi_2S_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfura este practic insolubilă în acizi diluaţi şi sulfură de amoniu; este solubilă în acid azotic diluat şi la cald:

$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 = 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Sulfura de bismut se dizolvă puţin şi în soluţii concentrate de sulfuri alcaline, ceea ce arată că are un caracter slab de sulfoanhidridă:

$$Bi_2S_3 + Na_2S = 2Na[BiS_2]$$

Tiosarea nu este însă stabilă şi se descompune prin diluare; se reprecipită sulfura de bismut.

Sulfura de bismut poate fi oxidată cu ajutorul clorurii ferice:

$$Bi_2S_3 + 6FeCl_3 = 2BiCl_3 + 6FeCl_2 + 3S$$

2. *Hidroxizii alcalini* precipită cu ionul Bi^{3+} hidroxidul de bismut, precipitat alb gelatinos:

$$Bi^{3+} + 3HO^- = Bi(OH)_3$$

Prin încălzire, hidroxidul de bismut se deshidratează parţial formînd BiOOH de culoare galbenă:

$$Bi(OH)_3 = BiOOH + H_2O$$

Hidroxidul de bismut este solubil în acizi minerali. Are însă şi un foarte slab caracter amfoter, dizolvîndu-se în hidroxizi alcalini concentraţi şi la cald, cu formare de bismutiţi foarte nestabili, care reprecipită hidroxidul prin răcire sau diluare.

Prin tratarea unei suspensii de $Bi(OH)_3$, în prezenţă de hidroxizi alcalini, cu un oxidant puternic, se formează bismutaţi de culoare brună:

$$Bi(OH)_3 + Cl_2 + 3NaOH = NaBiO_3 + 2NaCl + 3H_2O$$

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu sărurile de bismut un precipitat alb de săruri bazice, a căror compoziţie variază în funcţie de temperatură şi diluţie (Blok admite formarea hidroxidului de bismut).

4. *Hidroliza.* Ionul Bi^{3+} manifestă o puternică tendinţă de a hidroliza, formînd cationul monovalent BiO^+ (bismutil):

$$Bi^{3+} + HOH \rightleftarrows BiO^+ + 2H^+$$

De aceea, cationul Bi^{3+} nu poate exista decît în soluţii puternic acide.

Prin hidroliză, sărurile de bismut pot reţine diferite cantităţi de apă, formînd săruri bazice cu compoziţie variabilă.

În cazul azotatului de bismut, se formează la început sarea de bismutil, precipitat alb amorf:

$$Bi(NO_3)_3 + HOH \rightleftarrows BiONO_3 + 2HNO_3$$

La cald şi adăugare de apă multă, are loc transformarea în azotat bazic:

$$2BiONO_3 + HOH \rightleftarrows \begin{matrix} & Bi & -NO_3 \\ O & & O \\ & Bi & -OH \end{matrix} + HNO_3 \text{ (Treadwell)}$$

Produşii formaţi prin hidroliză sînt insolubili în tartraţi alcalini (deosebire de produşii de hidroliză ai sărurilor de stibiu).

Scanned with OKEN Scanner

Hidroliza poate fi atît de avansată, încît sărurile de bismut se pot doza gravimetric sub forma produşilor hidrolizaţi (de exemplu clorura de bismutil precipită cantitativ la pH $\sim$ 1).

5. *Carbonaţii alcalini* formează cu sărurile de bismut un precipitat alb de carbonat bazic, a cărui structură este în funcţie de temperatură, concentraţie etc.:

$$2Bi^{3+} + 3CO_3^{2-} = (BiO)_2CO_3 + 2CO_2$$

6. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Bi^{3+} un precipitat alb pulverulent de fosfat de bismut:

$$Bi^{3+} + 2HPO_4^{2-} = BiPO_4 + H_2PO_4^-$$

Fosfatul de bismut este practic insolubil în acid azotic diluat, dar este solubil în acid clorhidric concentrat. De altfel, precipitarea se face din soluţii slab acide.

Dintre compuşii bismutului, fosfatul este unul din cei mai greu solubili.

7. *Iodurile alcaline* formează cu sărurile de bismut un precipitat negru, cu reflexe verzui, de iodură de bismut:

$$Bi^{3+} + 3J^- = BiJ_3$$

Precipitatul este uşor solubil în exces de reactiv, cu formarea unui complex de culoare portocalie:

$$BiJ_3 + J^- = [BiJ_4]^-$$

Acest complex nu este stabil; prin diluarea soluţiei cu puţină apă se reprecipită iodura de bismut:

$$[BiJ_4]^- \rightleftarrows J^- + BiJ_3$$

Datorită faptului că este un complex labil, anionul tetraiodobismutat hidrolizează la tratare cu apă multă şi la cald, formînd o iodură bazică (iodura de bismutil) de culoare portocalie:

$$[BiJ_4] + HOH \rightleftarrows BiOJ + 3J^- + 2H^+$$

Se ştie că ionii complecşi labili (cu gradul de stabilitate mic) suferă o disociere secundară. În acest caz, anionul $[BiJ_4]^-$ disociază în ioni Bi^{3+} şi 4 J^- (disociere electrolitică mică, totuşi suficientă pentru ca în condiţiile amintite mai sus, ionul Bi^{3+} să poată reacţiona cu apa pentru a forma sarea bazică).

$$[BiJ_4]^- \rightleftarrows Bi^{3+} + 4J^-$$

$$Bi^{3+} + HOH + J^- \rightleftarrows BiOJ + 2H^+$$

8. *Cromaţii alcalini şi biocromaţii* formează cu ionul Bi^{3+}, în mediu slab acid, un precipitat galben de bicromat de bismutil $(BiO)_2Cr_2O_7$:

$$2Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2HOH \rightleftarrows (BiO)_2Cr_2O_7 + 4H^+$$

Reacţia nu trebuie să se execute în mediu prea acid, deoarece în acest caz echilibrul este deplasat de la dreapta la stînga, împiedicîndu-se astfel precipitarea. (Se recomandă un mediu tamponat cu acetat de sodiu.)

Bicromatul de bismutil este solubil în acizi minerali şi greu solubil în hidroxizi alcalini (deosebire de cromatul de plumb).

Scanned with OKEN Scanner

9. *Cianurile alcaline* precipită cu ionul Bi^{3+} din soluția sărurilor sale un precipitat alb de hidroxid de bismut:

$$Bi^{3+} + 3CN^- + 3HOH \rightleftarrows Bi(OH)_3 + 3HCN$$

Această reacție se poate explica astfel: sărurile de bismut hidrolizează (ionul Bi^{3+} se comportă ca un acid puternic și sărurile încep a precipita de la pH = 1):

$$Bi^{3+} + HOH \rightleftarrows BiO^+ + 2H^+ \qquad (1)$$

Echilibrul este însă deplasat în prezența cianurilor alcaline, care, hidrolizînd și ele puternic, pun în libertate ioni HO^-:

$$CN^- + HOH \rightleftarrows HCN + HO^-$$

Ionii HO^- intră în reacție cu ionii H^+ proveniți din hidroliza sării de bismut astfel că echilibru (1) este deplasat de la stînga la dreapta. Excesul de ioni HO^- determină formarea $Bi(OH)_3$.

10. *Tiocianații alcalini și de amoniu* formează cu ionul Bi^{3+}, în soluții concentrate, complecși colorați de la galben la roșu-brun:

$$Bi^{3+} + 4SCN^- = [Bi(SCN)_4]^-$$

Reacția se poate executa mai ușor folosind cîteva cristale de tiocianat.

Dacă se întrebuințează tiocianați complecși, de exemplu: $(NH_4)_3[Cr(SCN)_6]$ se formează precipitate de culoare roșie-brună:

$$Bi^{3+} + [Cr(SCN)_6]^{3-} = Bi[Cr(SCN)_6]$$

11. *Staniții alcalini*, în soluție recent preparată, reduc sărurile de bismut, în mediu de hidroxid alcalin diluat, la bismut metalic:

$$3[Sn(OH)_4]^{2-} + 2Bi^{3+} + 6HO^- = 2Bi + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

Această reacție se execută astfel: se pun cîteva picături de clorură de staniu *(reactiv Bettendorf)* într-o eprubetă și se tratează cu o soluție de hidroxid alcalin diluat pînă cînd precipitatul alb format se dizolvă complet, după care se adaugă un mic exces de hidroxid. În soluția astfel preparată și rece se aduce soluția care conține sarea de bismut și se agită; se formează un precipitat negru de bismut metalic.

Este necesar ca această reacție să se execute cu o soluție proaspăt preparată de stanit, rece și în prezența unui mic exces de hidroxid alcalin, deoarece staniții prin ședere și mai ușor la cald, depun oxidul stanos de culoare brună sau neagră:

$$K_2[Sn(OH)_4] = SnO + 2KOH + H_2O$$

Nu este indicat ca soluția de stanit să se prepare folosind un hidroxid alcalin concentrat, deoarece, în asemenea condiții staniții disproporționează cu depunere de staniu metalic negru:

$$2K_2[Sn(OH)_4] = Sn + K_2[Sn(OH)_6] + 2KOH$$

De asemenea nu este indicat ca soluția de bismut să fie prea acidă, deoarece aciditatea mediului ar consuma hidroxidul alcalin din soluția de stanit și s-ar precipita oxidul stanos, colorat. (Sb și As, din aceeași grupă a sistemului periodic, nu dau această reacție.)

Scanned with OKEN Scanner

12. *Metalele comune* (Zn, Al) precipită bismutul din sărurile lui:

$$2Bi^{3+} + 3Zn = 2Bi + 3Zn^{2+}$$

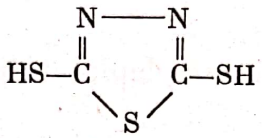
Această reacţie se bazează pe diferenţa de potenţial dintre sistemele în prezenţă (vezi seria tensiunilor electrochimice).

13. *Aldehida formică*, HCHO, reduce sărurile de bismut din soluţii alcaline şi la cald la bismut metalic:

$$2Bi^{3+} + 3HCHO + 9HO^{-} = 2Bi + 3HCOO^{-} + 6HOH$$

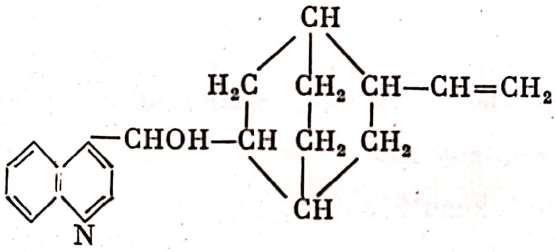
Reactivi organici

1. *Dimercaptotiodiazol*[1]



formează cu ionul Bi^{3+} un precipitat roşu-brun. Deoarece cu acest reactiv formează precipitate şi cationii-sulfobaze (inclusiv cationii din grupa I analitică), cercetarea bismutului se face după separarea acestora, sau dacă reacţia se execută în mediu acid. În aceste condiţii, numai Pd împiedică reacţia.

2. *Cinconina* [2]



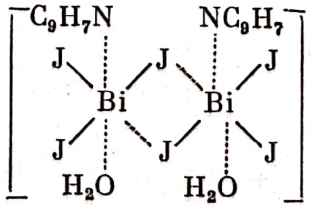
formează cu sărurile de bismut, în prezenţa iodurilor alcaline, un precipitat galben-portocaliu de iodură dublă de bismut şi cinconină, solubil în alcool.

Reacţia se execută în soluţie slab acidulată cu acid azotic.

Reacţia este foarte sensibilă ($10^{-4,3}$ sau aproximativ 1 : 100 000)·HCl, H_2SO_4 şi un exces de HNO_3 împiedică reacţia.

Într-o lucrare recentă, N. M. Turchevici [3] precizează formula complecşilor pe care-i formează triiodura de bismut BiJ_3 cu bazele organice.

De exemplu cu chinolina se formează complexul:

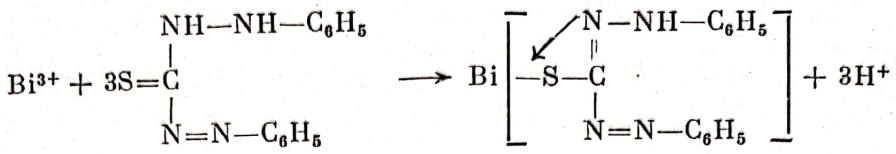


[1] *Dubsky V. J. şi Okáč — Z. anal. Chem.*, 1934, nr. 96, p. 267.

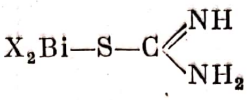
[2] *Léger E. — Bull. Soc. Chim. Paris*, 1888, nr. 50, p. 91. *Korenman M. I. — Z. anal. Chem.*, 1934, nr. 99, p. 402.

[3] *Jurnal Obscei himii*, 1954, vol. 24, nr. 6, p. 978 — 983.

3. *Ditizona* formează cu ionul Bi^{3+} un complex de culoare portocalie (pH 4,2—8,7)



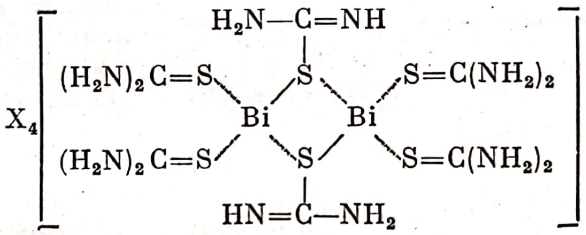
4. *Tioureea* [1] formează cu ionul Bi^{3+}, în soluții acide (HNO_3), un complex solubil de culoare galbenă:



sau:

$$Bi\,[(NH_2)_2\,C{=}S\,\ldots]_3\,Cl_3$$

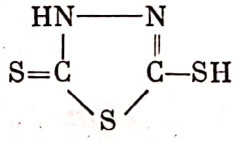
sau:



Sensibilitatea: $10^{-4,48}$

Ionii Pb^{2+}, Cd^{2+}, formează cu același reactiv complecși greu solubili, împiedicînd reacția.

5. 2,5 *dimercapto*-1,3,4-*tiodiazol (bismutiol)* [2]



formează cu ionul Bi^{3+} un precipitat colorat în roșu.

CUPRUL Cu

Greutatea atomică 63,54.

Numărul de ordine 29, grupa I, perioada 4.

Straturile electronice: 2, 8, 18,1.

Valența: I, II.

Raza ionilor: $Cu^{+} = 0{,}96$ Å și $Cu^{2+} = 0{,}81$ Å.

În grupa I a sistemului periodic, cuprul se găsește alături de metalele alcaline, dar la atomul de cupru electronul exterior este mult mai aproape de nucleu (raza atomului mult mai mică) și trebuie să fie deci mai puternic

---

[1] *Jilek A. — Chem. Listy*, 1920, nr. 14, p. 165.
J. V. Dubsky, Okáč A., și Okáč B. — Z. anorg. allgem. Chem., 1934, nr. 216, p. 486.

[2] *Dubsky V. J., Okáč A. și Okáč B. — Z. anal. Chem.*, 1934, nr. 267, p. 96.

Scanned with OKEN Scanner

atras de el, decît la atomii metalelor alcaline. În legătură cu aceasta, energia care trebuie consumată pentru a scoate un electron de la atom (potențialul de ionizare) este la cupru mult mai mare decît la metalele alcaline. Într-adevăr, la metalele alcaline, cedarea electronului exterior se produce foarte ușor, pe cînd cuprul îl reține destul de puternic. De aceea, cuprul se oxidează mult mai greu și, dimpotrivă, ionii lui se reduc ușor. În același timp, stratul de 18 electroni, stabil la alte elemente, nu este aici încă pe deplin stabilizat și este capabil de a pierde în parte electronii.

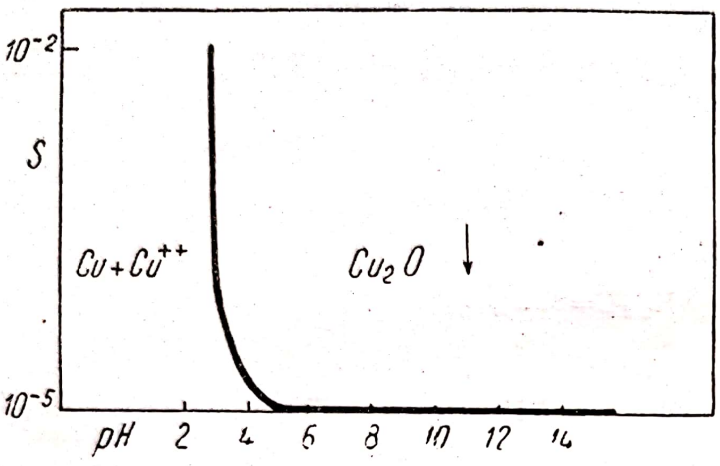


Fig. 37. — Solubilitatea oxidului cupros în funcție de pH.

Astfel, cuprul funcționează la două grade de oxidație, formînd cationii Cu^+ și Cu^{2+}, aceștia din urmă fiind chiar mai caracteristici. Cationul Cu^+ are 18 electroni pe ultimul înveliș, iar cationul Cu^{2+} are 17 electroni.

Însușirile ionului Cu^+ se apropie de ale cationilor din grupa I analitică (Ag^+, Tl^+ etc.), iar cele ale ionului Cu^{2+} de ale cationilor din grupa a II-a.

Cationul Cu^+ nu există practic în soluție. La acest grad de oxidație nu există decît în combinații complexe sau sub formă de compuși greu solubili. Oxidul cupros (Cu_2O) se obține prin reducerea sărurilor cuprice, în mediu alcalin. Se formează astfel un precipitat galben, de compoziție necunoscută, care la încălzire trece în oxid cupros roșu-arămiu.

Oxidul cupros este solubil în HCl formînd $H[CuCl_2]$, precum și în amoniac, formînd $[Cu(NH_3)_2]\,OH$.

Hidroxidul corespunzător, de culoare galbenă-portocalie, există în soluții cu pH > 3.

Este puțin stabil, transformîndu-se în Cu_2O. În soluții foarte acide, ionul Cu^+ suferă fenomenul de dismutație, trecînd în cupru metalic și ion Cu^{2+}.

Combinațiile cuproase, de culoare albă, sînt puțin solubile în apă, solubile în amoniac cu formarea de ammine complexe, de exemplu $[Cu(NH_3)_2]Cl$. Formează numeroși complecși (cu CN^-, NH_3, Br^-, J^-, SCN^-), ionul Cu^+ avînd în general cifra de coordinație 2. Este de remarcat complexul cianic cupros, în care cuprul are numărul de coordinație 4 (deosebire de toți ceilalți complecși ai Cu^+). În acest complex, ionul Cu^+, înconjurat de 4 ioni CN^-, capătă configurația stabilă.

Cationul Cu^{2+} este albastru, fiind hidratat $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$.

Tabelul VII

Constantele de instabilitate a unor complecși ai cuprului

Ionul complex	Constanta de instabilitate
$[Cu(CN)_4]^-$	$5{,}0 \cdot 10^{-32}$
$[Cu(NH_3)_2]^+$	$1{,}4 \cdot 10^{-11}$
$[CuI_2]^-$	$1{,}4 \cdot 10^{-9}$
$[CuBr_2]^-$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$
$[CuCl_2]^-$	$2{,}9 \cdot 10^{-6}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$2{,}0 \cdot 10^{-13}$
$[CuCl_4]^{2-}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$
$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$	$6{,}0 \cdot 10^{-9}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$5{,}0 \cdot 10^{-28}$
$[Cu(en)_2]^{2+}$	$2{,}5 \cdot 10^{-20}$
$[Cu(EDTA)]^{2-}$	$1{,}38 \cdot 10^{-19}$
$[Cu(DATA)]^{2-}$	$1{,}2 \cdot 10^{-22}$
$[Cu(NTA)]^-$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile cuprice sînt colorate în albastru, verde sau brun. Deosebirile de culoare se datoresc unei structuri diferite a combinațiilor lui chimice. Astfel, clorura cuprică este albastră în soluții diluate $[Cu(H_2O)_4]Cl_2$; ea devine verde la adăugare de HCl, ca o consecință a formării complexului $H_2[CuCl_4]$, care tinde să treacă în autocomplex $Cu[CuCl_4]$ de culoare brună.

Ionul Cu^{2+} este un polarizant, el însuși polarizîndu-se, ceea ce explică tendința lui de a forma atît compuși greu solubili, cît și combinații complexe în care cifra de coordinație este 4.

Ionul Cu^{2+} este un oxidant (vezi reacții de oxido-reducere).

Oxidul cupric, de culoare neagră, este insolubil în apă, solubil în acizi. Baza corespunzătoare se obține din sărurile cuprice prin precipitare cu un hidroxid alcalin; precipitarea începe la pH 5,5—6.

Acest hidroxid pierde însă relativ ușor apa prin încălzire, transformîndu-se în oxid cupric. O încălzire mai puternică determină și o ușoară descompunere în oxid cupros și oxigen.

Tabelul VIII

Solubilitatea (mol/l) și produsul de solubilitate pentru cîteva combinații ale cuprului

Compusul	S mol/l	P_S
CuBr	$7{,}3 \cdot 10^{-5}$	$5{,}3 \cdot 10^{-9}$
CuSCN	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	$4{,}0 \cdot 10^{-14}$
CuCl	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}8 \cdot 10^{-7}$
CuJ	$1{,}05 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
$Cu_2O(Cu^+ + HO^-)$	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	$1{,}2 \cdot 10^{-15}$
$CuCO_3$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}4 \cdot 10^{-10}$
CuC_2O_4	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{-8}$
$Cu(JO_3)_2$	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$
CuS	$2{,}0 \cdot 10^{-19}$	$4{,}0 \cdot 10^{-38}$
$Cu(OH)_2$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	$5{,}6 \cdot 10^{-20}$
Cu_2S	$2{,}0 \cdot 10^{-17}$	$3{,}0 \cdot 10^{-50}$

Hidroxidul cupric este o bază slabă, avînd și un caracter amfoter (constantele de disociere bazică sînt $K_1 = 10^{-10}$ și $K_2 = 7{,}9 \cdot 10^{-14}$).

Datorită caracterului slab amfoter, în soluții concentrate de hidroxizi alcalini se formează cupriți $Me^I_2[Cu(OH)_4]$, de culoare albastră-intensă, foarte puțin stabili și care prin diluare depun hidroxidul de cupru de culoare albastră.

Potențialul normal al cuprului este $E_0 = 0{,}34$ v pentru:

$$Cu - 2e \rightleftarrows Cu^{2+}$$ și $E_0 = 0{,}522$ v pentru: $Cu - e \rightleftarrows Cu^+$

Datorită potențialului său pozitiv, cuprul nu deplasează hidrogenul din acizi și, deci, nu se dizolvă în acizi diluați, ci numai în acizii concentrați cu caracter oxidant.

Acidul clorhidric concentrat dizolvă cuprul cu degajare de hidrogen. În acest caz se formează o sare cuproasă, dar în soluție se găsesc foarte puțini ioni Cu^+, care se combină aproape integral, formînd complecși $[CuCl_2]^-$, $[CuCl_3]^{2-}$ etc. În felul acesta, concentrația ionilor Cu^+ este micșorată foarte mult și potențialul cuprului devine negativ față de al hidrogenului.

Acidul sulfuric concentrat acționează asupra cuprului, chiar la rece, dar reacția este foarte lentă pînă la temperatura de 130°. Prin ridicarea temperaturii, reacția este accelerată mult:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Este de remarcat că, dacă metalul conține diferite impurități, atacul cuprului de către acid este mai rapid (se formează pile electrice locale).

Scanned with OKEN Scanner

Acidul azotic dizolvă cuprul cu atît mai ușor, cu cît conținutul acidului în NO_2 este mai mare. Dacă acidul este pur, atacul se produce după cîtva timp (perioada de inerție, după care viteza crește mult):

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

În acid azotic concentrat, atacul are loc imediat, dar continuă foarte lent (fenomenul de pasivitate).

Dizolvantul cel mai bun pentru cupru este acidul azotic diluat.

Cuprul se dizolvă într-o soluție concentrată de cianură alcalină:

$$2Cu + 4NaCN + 2H_2O = 2Na[Cu(CN)_2] + 2NaOH + H_2$$
(Goyder)

sau:

$$2Cu + 8KCN + 2H_2O = 2K_3[Cu(CN)_4] + 2KOH + H_2$$
(Brochet și Petit)

Prin formarea complexului, concentrația ionilor Cu^+ scade foarte mult (constanta de disociere a ionului complex $= 5.10^{-28}$), încît potențialul cuprului devine negativ față de al hidrogenului.

IONUL Cu^{2+}

Reacții pe cale uscată

— Sărurile volatile de cupru colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în albastru sau verde.

— Prin calcinarea pe cărbune a unei sări de cupru în amestec cu carbonat de sodiu se obține metalul spongios, roșu.

— Sărurile de cupru dau perle colorate caracteristic. Astfel, în flacăra oxidantă, perlele de borax sau de fosfor sînt colorate în albastru (cînd combinația cuprului este în cantitate mică) sau verde (cînd este în cantitate mare). În flacăra reducătoare se obține colorația roșie-brună, ca urmare a reducerii la metal.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfat de cupru.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu ionul Cu^{2+} în mediu puternic acid, la cald, un precipitat negru de sulfură de cupru:

$$Cu^{2+} + S^{2-} = CuS$$

Dacă precipitarea se face în soluții neutre sau slab acide și la temperatura camerei, se formează o sulfură coloidală care trece ușor prin hîrtia de filtru.

Precipitatul format este practic insolubil în acid clorhidric și în acid sulfuric diluat fierbinte (deosebire de sulfura de cadmiu). În felul acesta se poate realiza separarea cuprului de cadmiu. Este solubil în acid azotic diluat, la cald:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

Sulfura de cupru este practic insolubilă în monosulfuri alcaline (deosebire de mercur) sau de amoniu (deosebire de sulfurile de arsen, stibiu și staniu^{IV}). Este puțin solubilă în polisulfuri alcaline și de amoniu, mai ales la cald, cînd se prespune că se formează o tiosare.

Scanned with OKEN Scanner

Din această cauză, la reprecipitarea sulfurilor sulfoacizilor apare uneori un precipitat brun, care conține și mici cantități de sulfură de cupru coloidală.

Sulfura de cupru este solubilă în cianuri alcaline, cînd se formează o cianură cuproasă complexă stabilă (constanta de disociere a ionului complex cuprocian este $K = 5 \cdot 10^{-28}$):

$$2CuS + 10KCN = 2K_3[Cu(CN)_4] + 2K_2S + (CN)_2$$

Din acest complex, hidrogenul sulfurat nu poate reprecipita sulfura de cupru (vezi solubilitatea sulfurii de cupru și constanta de disociere a ionului complex).

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Cu^{2+} un precipitat gelatinos de hidroxid de cupru, care conține multă apă:

$$Cu^{2+} + 2HO^- = Cu(OH)_2$$

Dacă precipitarea se face adăugînd o cantitate mică de hidroxid alcalin, se formează întîi un precipitat verzui de săruri bazice, care trece în hidroxid cupric, prin tratare cu un mic exces de hidroxid alcalin. Precipitarea hidroxidului de cupru începe la pH $\sim$ 6.

Prin încălzire, hidroxidul de cupru se deshidratează [1], brunificîndu-se, ca urmare a formării oxidului cupric:

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

Dacă precipitarea se face în prezența sărurilor de amoniu (de exemplu sulfat de amoniu), se obține un precipitat cristalin de hidroxid cupric.

Hidroxidul de cupru este solubil în acizi minerali, cu formare de săruri:

$$Cu(OH)_2 + 2HCl = CuCl_2 + 2H_2O$$

Este solubil de asemenea în hidroxizi alcalini concentrați (cînd este proaspăt preparat) cu formare de cupriți, de culoare albastră:

$$Cu(OH)_2 + 2NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Comportarea hidroxidului cupric față de acizi și hidroxizi arată că posedă un caracter amfoter slab.

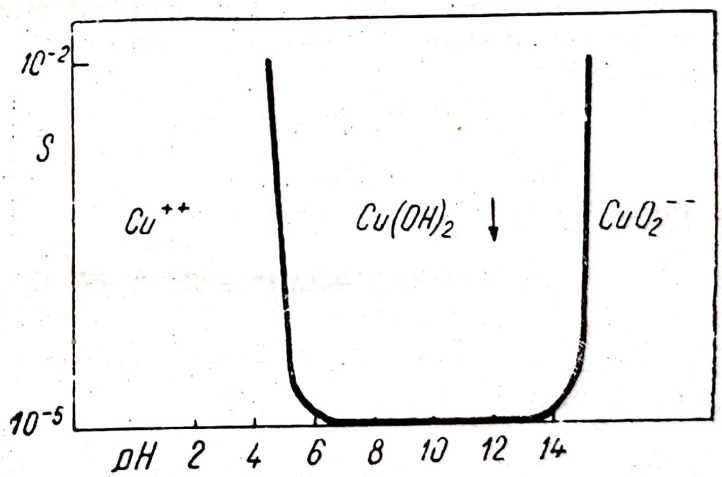


Fig. 38. — Solubilitatea hidroxidului cupric în funcție de pH.

Cupriții nu sînt stabili și prin diluare depun hidroxidul (proprietățile acide ale hidroxidului de cupru sînt foarte slabe $K_1 = 10^{-10}$ și $K_2 = 10^{-13}$).

Este ușor solubil în amoniac cu formarea hidroxidului tetraamminocupric:

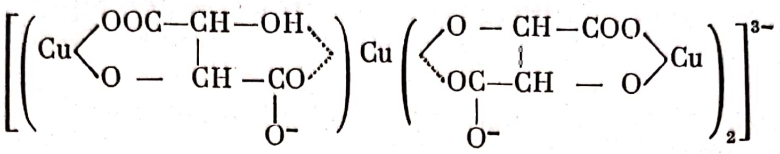
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

care constituie licoarea Schweitzer, dizolvantul celulozei (constanta de instabilitate a ionului complex $= 4{,}6 \cdot 10^{-14}$).

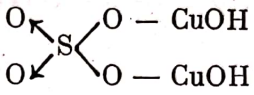
[1] Vezi fenomenul de polarizare.

Hidroxidul de cupru formează cu acizii organici (îndeosebi cu acidul tartric) complecşi interni, cu o stabilitate destul de mare. Din această cauză, la tratarea unei sări de cupru cu hidroxizi alcalini, în prezenţa acizilor organici sau a polialcoolilor, nu se formează precipitat, însă soluţia se colorează în albastru.

A. V. Ablov şi G. A. Popovici [1] au stabilit pentru complecşii formaţi de ionul Cu^{2+} cu acidul tartric, în mediu neutru, următoarea formulă:



3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu sărurile cuprice (numai cîteva picături de reactiv) o sare bazică, uşor solubilă în exces de reactiv, cu formarea ionului complex tetraamminocupric albastru:



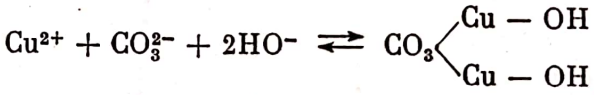
$$SO_4(CuOH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_4OH = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 8H_2O$$

Reacţia aceasta este foarte sensibilă şi serveşte la dozarea colorimetrică a cuprului.

Ionul complex tetraamminocupric nu face parte dintre complecşii cei mai stabili ($K = 5.10^{-14}$). Cuprul din acest complex poate fi precipitat de către hidrogenul sulfurat. De asemenea, prin tratare cu cianură alcalină, complexul aminat este distrus cu formarea complexului $K_3[Cu(CN)_4]$, mult mai stabil ($K = 5.10^{-28}$).

$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 8CN^- = 2[Cu(CN)_4]^{3-} + 8NH_3 + (CN)_2$$

4. *Carbonaţii alcalini* formează cu sărurile de cupru o sare bazică de culoare verde. Reacţia probabilă:



Sarea bazică se dizolvă într-un exces mare de reactiv, cu formarea unui ion complex de culoare albastră.

5. *Carbonatul de amoniu* formează cu ionul Cu^{2+}, de asemenea o sare bazică, solubilă în exces de reactiv, cu formarea ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, de culoare albastră:

$$2Cu^{2+} + CO_3^{2-} + 2HO^- \rightleftharpoons Cu_2(OH)_2CO_3$$

$$Cu_2(OH)_2CO_3 + 8NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + [Cu(NH_3)_4]CO_3 + 8H_2O$$

(Hidroxidul de amoniu rezultă din hidroliza carbonatului de amoniu — reactiv.)

6. *Fosfatul de sodiu* formează cu sărurile de cupru un precipitat albverzui (albăstrui) de sare bazică, cu compoziţie variabilă în funcţie de temperatură şi diluţie.

---

[1] *Jurnal Obscei Himii*, 1954, vol. XXIV, nr. 6, p. 974—978.

Scanned with OKEN Scanner

7. *Iodurile alcaline* formează cu ionul Cu^{2+} iodura de cupru neagră, care se descompune imediat în iodură cuproasă (albă) și în iod molecular:

$$Cu^{2+} + 2J^- = CuJ_2$$

$$2CuJ_2 \rightleftarrows 2CuJ + J_2$$

În această reacție, echilibrul dintre ionii Cu^{2+} și Cu^+ este deplasat în sensul formării sării mai puțin solubile CuJ. Din această cauză, faza de iodură cuprică nici nu se poate izola.

Această reacție arată că, atunci cînd sarea cuproasă este puțin ionizată (sau puțin solubilă), reacția dintre o sare cuprică și un reactiv oarecare decurge în sensul formării sării cuproase. Așa este cazul halogenurilor și pseudohalogenurilor (instabilitatea halogenurilor cuprice crește de la clorură la iodură). În schimb, pentru sărurile oxigenate, forma stabilă este a sărurilor cuprice. Aci echilibrul: $2\,Cu^+ \rightleftarrows Cu + Cu^{2+}$ este deplasat în sensul depunerii cuprului metalic, respectiv formării sării cuprice mai stabile.

Dacă soluția care conține iodura cuproasă și iodul molecular se decolorează cu bioxid de sulf ($J_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HJ + H_2SO_4$), se observă culoarea albă a sării cuproase.

8. *Cianurile alcaline* precipită cu sărurile de cupru cianura cuprică, de culoare galbenă, foarte nestabilă, care trece în cianură cuproasă albă:

$$Cu^{2+} + 2CN^- = Cu(CN)_2$$

$$2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$$

Cianura cuproasă este solubilă în exces de reactiv cu formarea ionului complex $[Cu(CN)_4]^{3-}$, cel mai stabil complex cunoscut al cuprului.

În acest complex, ionul Cu^+ are numărul de coordinație 4, spre deosebire de ceilalți complecși în care numărul de coordinație este 2:

$$CuCN + 3CN^- = [Cu(CN)_4]^{3-}$$

Concentrația ionilor Cu^+ în soluția acestui complex este atît de mică, încît hidrogenul sulfurat nu poate precipita cuprul.

9. *Tiocianatul de potasiu sau de amoniu* formează cu sărurile cuprice un precipitat negru de tiocianat cupric:

$$Cu^{2+} + 2SCN^- = Cu(SCN)_2$$

Tiocianatul cupric se transformă cu timpul în tiocianat cupros de culoare albă:

$$2Cu(SCN)_2 = 2CuSCN + (SCN)_2$$

Reacția aceasta se produce imediat în prezența sulfiților sau a bioxidului de sulf:

$$2\,Cu(SCN)_2 + SO_2 + H_2O = 2\,CuSCN + H_2SO_4 + 2\,HSCN$$

Tiocianatul cupros este practic insolubil în acizi diluați (HCl, H_2SO_4).

10. *Reacția G. Spacu.* La tratarea sărurilor de cupru cu cîteva picături de tiocianat de potasiu, în prezența piridinei, se formează un precipitat verde caracteristic (ca mazărea):

$$Cu^{2+} + 2\,\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + 2\,SCN^- = \left[Cu \cdot 2\,\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \right](SCN)_2$$

Precipitatul este solubil în acizi și în cloroform.

Reacția se execută astfel: sarea de cupru se tratează cu piridină pînă se obține o colorație albastră, apoi se tratează cu cîteva picături de tiocianat de potasiu, cînd apare precipitatul.

11. *Acidul bromhidric* în soluție concentrată dă cu sărurile de cupru o colorație roșie-purpurie, care variază pînă la culoarea liliacului, în funcție de concentrația în cupru.

În locul acidului bromhidric se pot folosi bromuri alcaline și îndeosebi bromura de litiu în prezență de hidroxid alcalin.

12. *Ferocianura de potasiu* formează cu sărurile de cupru un precipitat roșu-brun de ferocianură cuprică:

$$2\,Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Cu_2[Fe(CN)_6]$$

Precipitatul este greu solubil în acizi diluați, solubil în amoniac, cu formarea complexului tetraamminocupric de culoare albastră.

În prezența sărurilor alcaline și cînd concentrația în sare cuprică este mică, precipitatul are o altă compoziție:

$$2\,Cu^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2\,K^{+} = CuK_2[Fe(CN)_6]$$

13. *Mercuritiocianatul de amoniu* formează cu ionul Cu^{2+} un precipitat de mercuritiocianat de cupru de culoare verde:

$$Cu^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Cu\,[Hg(SCN)_4]$$

În prezența sărurilor de zinc are loc un fenomen de coprecipitare, formîndu-se mercuritiocianat de zinc și cupru de culoare albastră-violetă:

$$Cu^{2+} + Zn^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} = Cu[Hg(SCN)_4]\cdot Zn[Hg(SCN)_4]$$

14. *Cromatul de potasiu* formează cu sărurile de cupru un precipitat roșu de cromat de cupru:

$$Cu^{2+} + CrO_4^{2-} = CuCrO_4$$

Precipitatul este solubil în amoniac, cu formarea complexului aminat.

15. *Tiosulfatul de sodiu* modifică culoarea sărurilor cuprice prin reducerea lor la săruri cuproase:

$$2\,Cu^{2+} + 4\,S_2O_3^{2-} = [Cu_2(S_2O_3)_2]^{2-} + S_4O_6^{2-}$$

Dacă reacția se face la cald, în soluție sulfurică, sarea cuproasă complexă de culoare galbenă trece în sulfură cuproasă neagră.

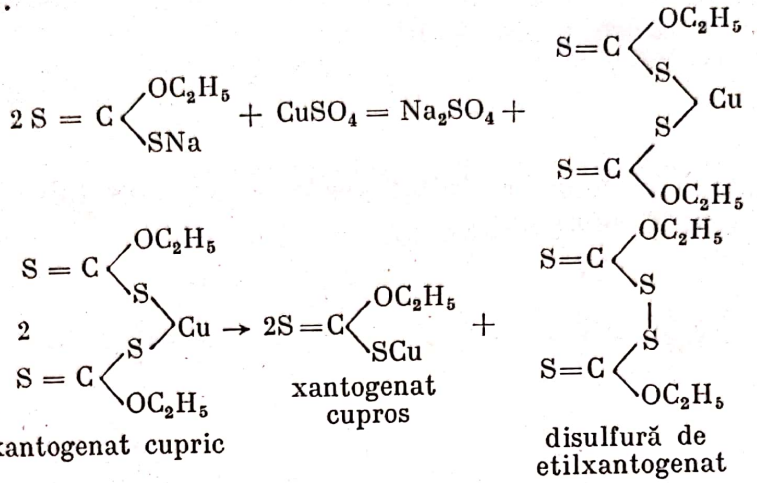
Reactivii organici

1. *Xantogenații alcalini*

$$S = C \begin{matrix} \diagup OC_2H_5 \\ \diagdown SNa \end{matrix}$$

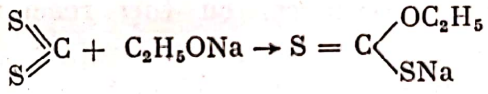
Scanned with OKEN Scanner

formează cu sărurile cuprice un precipitat brun de xantogenat cupric, nestabil, care trece în xantogenat cupros, de culoare galbenă, printr-un fenomen de oxido-reducere:

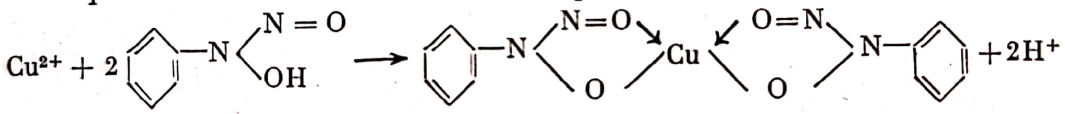


Reacţia aceasta este folosită mai ales pentru identificarea sulfurii de carbon. Sensibilitatea reacţiei 1:2 500 000. Molibdenul dă o reacţie asemănătoare.

Xantogenatul alcalin-reactiv se obţine prin tratarea sulfurii de carbon cu etoxilat de sodiu:

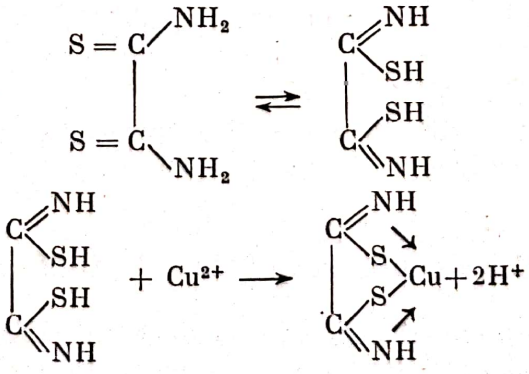


2. *Amoniunitrozofenilhidroxilamina*[1] *(cupferon)* formează cu sărurile de cupru un precipitat cristalin de culoare verde negricioasă; culoarea virează spre alb. Se formează o sare complexă internă:



3. *Acidul rubeanic*[2] *(ditiooxamida)* formează cu sărurile de cupru un precipitat cristalin, de culoare verde care virează în negru. Reacţia se execută în mediu slab acid, precipitatul fiind greu solubil în acizi diluaţi, precum şi în amoniac.

Precipitatul format derivă de la forma iminică a acidului rubeanic:



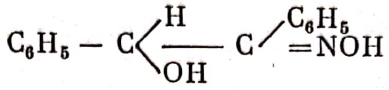
[1] O. Bandisch — *Chem. Ztg.*, 1909, nr. 33, p. 1298.
[2] P. Rây şi R. M. Rây — *J. Ind. Chem. Soc.*, 1926, nr. 3, p. 118.

Scanned with OKEN Scanner

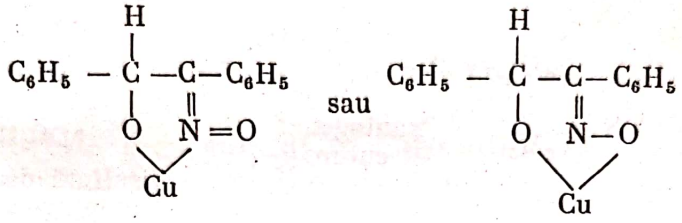
Sensibilitatea reacţiei 1:5 000 000.

Următorii cationi dau aceeaşi reacţie: Co^{2+}, Ni^{2+}, Hg^{2+}. Ionii Ag^{+}, Hg^{2+} împiedică reacţia; de accea, ei trebuie în prealabil îndepărtaţi.

4. *Cuprona*[1] *(α-benzoin-oxima)*



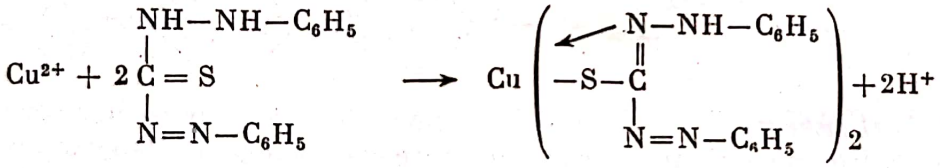
formează cu ionul Cu^{2+} un precipitat verde, practic insolubil. Acest precipitat are următoarea compoziţie:



De fapt acesta nu este un complex intern tipic, deoarece cuprul este legat prin două valenţe principale de ambele grupe funcţionale ale cupronei (OH şi NOH). Se foloseşte o soluţie alcoolică de reactiv, care se tratează cu sarea de cupru, apoi se aduce, cu atenţie, amoniac picătură cu picătură. Prezenţa sărurilor de amoniu în cantitate prea mare împiedică reacţia.

Ionul Cu^{2+} formează complecşi cu toţi reactivii care conţin grupa $-\overset{H}{\overset{|}{C}}=NOH$ (de exemplu cu salicilaldoxima formează un precipitat verde gălbui).

5. *Ditizona* formează cu ionul Cu^{2+} un complex colorat în violet de ditizonat de cupru:



În mediu alcalin se formează un alt complex de culoare roşie-brună.

CADMIUL Cd

Greutatea atomică 112,41.

Numărul de ordine 48, grupa a II-a, perioada 5.

Straturile de electroni: 2, 8, 18, 18, 2.

Valenţa II.

Raza ionului Cd^{2+} = 1,03 Å.

Cadmiul prezintă o singură treaptă de valenţă, formînd un singur cation: Cd^{2+}.

Ionul Cd^{2+} are pe stratul periferic 18 electroni. Datorită acestei structuri electronice, precum şi razei ionice relativ mari, este un polarizant, el însuşi

[1] Feigl F. — *Ber.*, 1923, nr. 56 [B], p. 2083.

Scanned with OKEN Scanner

polarizîndu-se. De aceea, manifestă tendința de a forma combinații greu solubile și combinații complexe. În complecși, numărul de coordinație a cadmiului este 4 sau 6, mai rar 3.

Cd^{2+} este un ion incolor, hidratat. Sărurile de cadmiu sînt albe, în afară de sulfură care este colorată (consecință a fenomenului de polarizare).

Sărurile de cadmiu hidrolizează (hidroliză nu prea accentuată).

Oxidul de cadmiu, de culoare brună, este insolubil în apă și are caracter bazic pronunțat, dizolvîndu-se în acizi cu formare de săruri:

$$CdO + 2HCl = CdCl_2 + H_2O$$

Tabelul IX

Solubilitatea și P_S a unor combinații ale cadmiului

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$CdCO_3$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-14}$
$CdCrO_4 \cdot 3H_2O$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-8}$
$Cd(OH)_2$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-14}$
$Cd(JO_3)_2$	—	$2,2 \cdot 10^{-8}$
CdS (precipitată din $CdCl_2$)	$2,6 \cdot 10^{-14}$	$7,1 \cdot 10^{-28}$
CdS (precipitată din $CdSO_4$)	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$3,6 \cdot 10^{-29}$

Hidroxidul corespunzător, $Cd(OH)_2$, de culoare albă, este insolubil în apă; se obține prin tratarea sărurilor de cadmiu cu hidroxizi alcalini:

$$Cd^{2+} + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2Na^+$$

Cadmiul metalic se dizolvă în acid azotic diluat și fierbinte, cu degajare de oxid de azot:

$$3Cd + 8HNO_3 = 3Cd(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

În acid clorhidric și acid sulfuric diluați, la cald, se dizolvă cu degajare de hidrogen (reacție lentă):

$$Cd + 2HCl = CdCl_2 + H_2$$

În seria tensiunilor electrochimice, cadmiul se găsește între fier și nichiel, avînd potențialul normal $E_o = -0,48$ v.

Tabelul X

Constantele de instabilitate a unor complecși ai cadmiului

Complexul	Constanta de instabilitate
$[CdCl_4]^{2-}$	$9,0 \cdot 10^{-3}$
$[CdJ_4]^{2-}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$7,6 \cdot 10^{-8}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
$[Cd(EDTA)]^{2-}$	$3,3 \cdot 10^{-17}$
$[Cd(NTA)]^-$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
$[Cd(DATA)]^{2-}$	$8,32 \cdot 10^{-13}$

Halogenurile cadmiului sînt solubile în apă, dar disocierea lor electrolitică este foarte slabă; concentrația mică a soluției în ioni Cd^{2+} se datorește proprietății caracteristice a halogenurilor respective de a forma autocomplecși, chiar în soluții foarte diluate:

$$3CdJ_2 \rightleftharpoons Cd[CdJ_3]_2$$

Tendința halogenurilor de cadmiu de a forma autocomplecși crește de la clorură la iodură.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii pe cale uscată

— Combinaţiile cadmiului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Încălzite pe cărbune cu carbonat de sodiu, combinaţiile cadmiului lasă un depozit brun de oxid de cadmiu.

— Combinaţiile oxigenate ale cadmiului încălzite în flacăra reducătoare sînt reduse la metal, care, fiind volatil, trece în flacăra oxidantă unde este transformat în oxid. Dacă se turteşte flacăra cu o capsulă, se obţine un depozit brun constituit din oxid şi metal. Dacă se umezeşte depozitul brun cu o soluţie de azotat de argint (1—2 picături), cadmiul metalic deplasează argintul metalic de culoare neagră cu reflexe albăstrui:

$$2Ag + Cd = 2Ag + Cd^{2+}$$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de sulfat de cadmiu sau clorură de cadmiu.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu ionul Cd^{2+} sulfura de cadmiu:

$$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$$

Culoarea precipitatului variază de la galben la galben-portocaliu în funcţie de aciditatea mediului. Astfel, din soluţii mai acide ($\sim$0,6 n) se formează un precipitat de culoare galbenă-portocalie, constituit dintr-un amestec de CdS şi sulfosulfaţi de cadmiu (în cazul precipitării sulfatului de cadmiu), sau de CdS şi sulfocloruri (în cazul precipitării clorurii de cadmiu):

$$2CdSO_4 + H_2S = S\begin{<}{Cd}{Cd}\end{>}SO_4 + H_2SO_4$$

$$2CdCl_2 + H_2S = S\begin{<}{Cd-Cl}{Cd-Cl}\end{>} + 2HCl$$

Din soluţii cu pH$\geqslant$0,4 precipită sulfura de cadmiu, de culoare galbenă-intensă.

În soluţii neutre sau alcaline se formează sulfura coloidală, greu de filtrat, de culoare galbenă-deschisă.

De aceea, pentru a avea o precipitare completă şi pentru ca precipitatul format să poată fi uşor de separat prin filtrare, se recomandă un mediu cu pH$\sim$0,4.

Sulfura de cadmiu este solubilă în HCl şi H_2SO_4 diluaţi la cald (deosebire de cupru).

$$CdS + 2HCl = CdCl_2 + H_2S$$

$$CdCl_2 + 2HCl = H_2[CdCl_4]$$

Prin tratare cu HNO_3 diluat la cald, se formează azotat de cadmiu solubil şi se separă sulf:

$$3CdS + 8HNO_3 = 3Cd(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Sulfura de cadmiu este solubilă în cianuri alcaline, la cald:

$$CdS + 4KCN = K_2[Cd(CN)_4] + K_2S$$

Scanned with OKEN Scanner

Solubilitatea în cianuri alcaline se poate explica ușor, dacă se consideră concentrația ionului Cd^{2+} într-o soluție saturată de CdS (dedusă din $P_{s(CdS)} = 7.10^{-28}$) și concentrația ionului liber de Cd^{2+} rezultat din disocierea ionului complex (dedusă din valoarea constantei de disociere a ionului complex $K = 1,4 \cdot 10^{-17}$).

2. *Hidroxizii alcalini* precipită cu ionul Cd^{2+} hidroxidul de cadmiu alb gelatinos:

$$Cd^{2+} + 2HO^- = Cd(OH)_2$$

Hidroxidul de cadmiu este insolubil în exces de reactiv.

Hidroxidul precipită spre pH ~ 8,3 (din soluții 10^{-2} m). Se pot forma și săruri bazice care se transformă în hidroxid la un pH mult mai mare (de exemplu sulfatul bazic se transformă complet la pH ~ 11,2).

Se dizolvă în amoniac cu formarea amminei complexe:

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

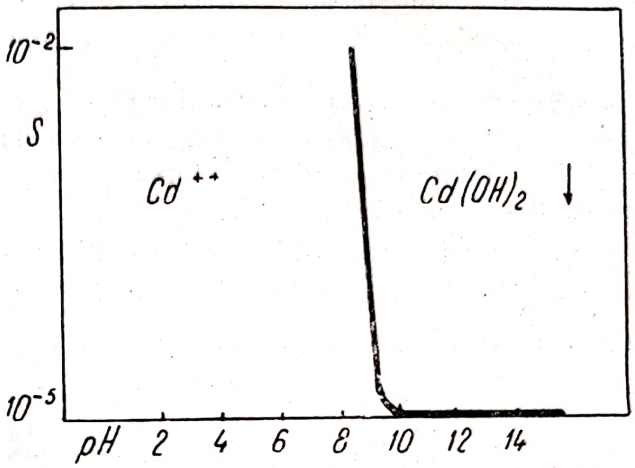


Fig. 39. — Solubilitatea hidroxidului de cadmiu în funcție de pH.

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat alb de $Cd(OH)_2$, ușor solubil în exces de reactiv:

$$Cd^{2+} + 2HO^- = Cd(OH)_2$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

Ionul complex aminat are o constantă de disociere relativ mare, care explică unele din proprietățile lui. Astfel, prin diluare și fierbere, se reprecipită $Cd(OH)_2$.

Din soluția complexului amoniacal precipită CdS prin barbotare de H_2S:

$$[Cd(NH_3)_4](OH)_2 + H_2S = CdS + 2H_2O + 4NH_3$$

La tratare cu cianuri alcaline, ionul aminat trece în complex cianic, a cărui constantă de instabilitate este mai mică:

$$[Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-} + 2HO^- + 4NH_3$$

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Cd^{2+} un carbonat bazic de culoare albă, a cărui compoziție depinde de temperatură și concetrație:

$$(m + n)CdSO_4 + (m + n)Na_2CO_3 + mH_2O = nCdCO_3 \cdot mCd(OH)_2 + mCO_2 + (m + n)Na_2SO_4$$

5. *Carbonatul de amoniu* formează un precipitat de carbonat bazic, alb, solubil în exces de reactiv cu formarea complexului aminat.

6. *Fosfatul de sodiu* precipită cu ionul Cd^{2+} fosfatul de cadmiu alb, solubil în acizi minerali și în acid acetic:

$$Cd^{2+} + HPO_4^{2-} = CdHPO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

În mediu amoniacal și în prezența sărurilor de amoniu se formează fosfatul dublu de cadmiu și amoniu:

$$Cd^{2+} + NH_4OH + HPO_4^{2-} = CdNH_4PO_4 + H_2O$$

7. *Sulfura de amoniu* reacționează cu ionul Cd^{2+} fără a forma precipitat; se obține o soluție de sulfură coloidală colorată în galben caracteristic:

$$Cd^{2+} + S^{2-} = CdS$$

Solul trece în gel (coagulează) prin fierbere, acidulare sau în prezența unor cantități mari de săruri de amoniu (electroliți puternici).

8. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat alb de cianură de cadmiu:

$$Cd^{2+} + 2CN^- = Cd(CN)_2$$

Cianura de cadmiu este ușor solubilă în exces de reactiv, cu formarea complexului cianocadmiat:

$$Cd(CN)_2 + 2CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-}$$

Din soluția acestui complex, ionul Cd^{2+} nu poate fi precipitat cu hidroxizi alcalini. În schimb, H_2S precipită sulfura de cadmiu (deosebire de cupru):

$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S = CdS + 2HCN + 2CN^-$$

Precipitarea sulfurii are loc, deoarece ionii liberi de Cd^{2+} rezultați din disocierea ionului complex sînt în cantitate suficientă pentru a depăși valoarea produsului de solubilitate a CdS.

Pe această proprietate se bazează o metodă de separare a Cu^{2+} de Cd^{2+}.

9. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat alb de ferocianură de cadmiu:

$$2Cd^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Cd_2[Fe(CN)_6]$$

După unii autori se formează ferocianura dublă de cadmiu și potasiu:

$$3Cd^{2+} + 2K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = Cd_3K_2[Fe(CN)_6]_2$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și în soluții concentrate de amoniac; cu timpul, sau prin agitare, soluțiile amoniacale depun cristale mari albe de:

$$[Cd(NH_3)_4]_2 \cdot [Fe(CN)_6]$$

10. *Fericianura de potasiu* formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat galben de fericianură de cadmiu:

$$3Cd^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Cd_3[Fe(CN)_6]_2$$

11. *Tiocianatul de amoniu sau de potasiu* nu precipită ionul Cd^{2+} (deosebire de Cu^{2+}). În prezența piridinei, în cantitate mică, tiocianații formează cu sărurile de cadmiu un precipitat alb, cristalin (reacția G. Spacu):

$$Cd^{2+} + 2C_5H_5N + 2SCN^- = [Cd(C_5H_5N)_2](SCN)_2$$

Precipitatul format este solubil în exces de piridină.

Se recomandă următoarea tehnică: se iau 10 ml din soluția unei sări de cadmiu, se adaugă 4—6 picături KSCN (soluție 25%) și se agită; apoi se toarnă 2—3 picături de piridină și se agită din nou.

Scanned with OKEN Scanner

12. *Mercuritiocianatul de amoniu* formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat alb cristalin de mercuritiocianat de cadmiu:

$$Cd^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Cd[Hg(SCN)_4]$$

13. *Metalele (Zn, Al)* deplasează cadmiul din combinaţiile sale:

$$Cd^{2+} + Zn = Cd + Zn^{2+}$$

Fierul nu deplasează cadmiul din combinaţii (deosebire de cupru care este deplasat).

14. *Sulfatul de cupru etilendiamină* formează cu ionul $[CdJ_4]^{2-}$ un precipitat cristalin de sare complexă:

$$[CdJ_4)^{2-} + [Cu(en)_2]SO_4 = [CdJ_4]\,[Cu(en)_2] + SO_4^{2-}$$

Reacţia se execută astfel: 1 ml soluţie de $CuSO_4$ se tratează cu etilendiamină pînă cînd se obţine o coloraţie violet stabilă:

$$CuSO_4 + 2en \rightarrow [Cu(en)_2]\,SO_4$$

În altă eprubetă se adaugă sării de cadmiu un exces de iodură alcalină:

$$Cd^{2+} + 4J^- = [CdJ_4)^{2-}$$

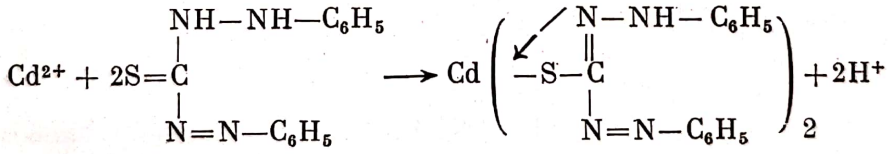
Prin adăugare de sulfat cupric de etilendiamină la soluţia incoloră conţinînd ionul $[CdJ_4]^{2-}$, se formează precipitatul cristalin indicat mai sus.

Reactivi organici

1. *Difenilcarbazida*[1] formează cu ionul Cd^{2+}, în soluţii tamponate cu acetat de sodiu, un complex solubil colorat în violet. Se poate pune în evidenţă 1:37 000.

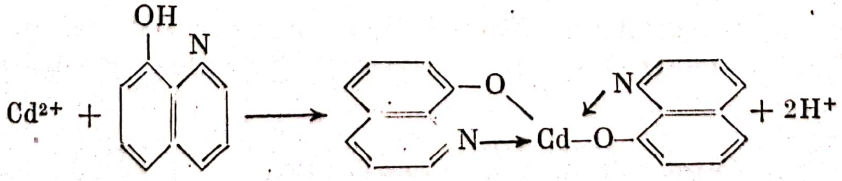
Reacţia se execută astfel: pe o hîrtie de filtru îmbibată cu soluţie alcoolică de reactiv şi apoi uscată, se pune o picătură din soluţia neutră sau slab acidă a sării de cadmiu. Apoi, hîrtia de filtru se ţine la gura unei sticle de amoniac (soluţie concentrată); se formează o coloraţie albastră-violetă cu aureolă roşie.

2. *Ditizona* formează cu ionul Cd^{2+} un complex intern de culoare roşie ca fraga:



La pH∼12,2 toată sarea de cadmiu este trecută în complex. Complexul este stabil în mediu alcalin.

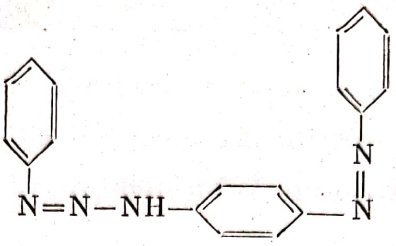
3. *Ortooxichinolina* (oxina) formează cu ionul Cd^{2+} în soluţie slab acidă sau alcalină un precipitat galben-citrin de oxinat de cadmiu $Cd(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$.



[1] F. Feigl şi F. Neuber — *Z. anal. Chem.*, 1923, nr. 62, pag. 369.

Scanned with OKEN Scanner

4. *p. nitrofenildiazoaminobenzen p. azobenzen* (cadion) formează cu

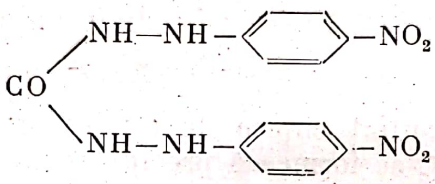


ionul Cd^{2+}, în prezența unui hidroxid alcalin, un lac colorat în portocaliu-roșu.

Hidroxidul de cadmiu, care se formează la început, adsoarbe colorantul și formează lacul.

Sensibilitatea reacției 10^{-5} g.

5. *p.dinitrofenilcarbazida* [1]



în prezență de KOH, dă cu ionul Cd^{2+} o colorație brună; prin adăugare de HCHO, culoarea virează în verde-albăstrui. Se formează probabil o carbazonă.

Sensibilitatea reacției 10^{-4} g.

6. *Naftochinolina*[2], în soluție de H_2SO_4 0,2n și în prezența KJ, formează cu ionul Cd^{2+} un precipitat alb.

Sensibilitatea 1 : 1 000 000.

7. *Acetatul de brucină*[3], în prezența NaBr, formează cu ionul Cd^{2+} combinația $\left[\begin{matrix}Cd & Br_2 \\ & (CH_3COOH)_2\end{matrix}\right]_2$ brucină sau Br_2 [Cd (brucina)$_6$] NaBr sub formă de cristale colorate.

Sensibilitatea 10^{-4}g.

ARSENUL As

Greutatea atomică 74,96.

Numărul de ordine 33, grupa a V-a, perioada 4.

Straturile de electroni: 2, 8, 18, 5.

Valența: III, V

Raza ionilor: $As^{3+} = 0{,}69$ Å, $As^{5+} = 0{,}47$ Å.

Arsenul formează două feluri de ioni: cationi As^{3+} și As^{5+} și anioni simpli As^{3-} și oxigenați $AsO_2^-(AsO_3^{3-})$, AsO_4^{3-}. Se cunosc și alți anioni de la arsen.

---

[1] Heller K. și Krumholz P. — *Mikrochemie*, 1929, nr. 7, p. 213.
[2] Berg R. și Wurm O. — *Ber.*, 1927, nr. 60, p. 1 664.
[3] Meurice R. — *Ann. chim. anal. chim. appl.*, 1926, vol. (2), 8, p. 129.

Scanned with OKEN Scanner

Cationii arsenului sînt foarte puțin stabili (ionul As^{5+} practic nu există decît în soluții de HCl concentrat). Acești cationi se comportă ca acizi puternici, în soluții apoase transformîndu-se prin hidroliză în anioni oxigenați:

$$As^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows AsO_3^{3-} + 6H^+$$
$$As^{5+} + 4H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + 8H^+$$

Cationul As^{3+} are în stratul periferic 18+2 electroni, iar As^{5+} are 18 electroni. Aceste structuri electronice măresc capacitatea polarizantă a acestor doi cationi, precum și polarizarea lor proprie.

În oxizii și sulfurile corespunzătoare, acești ioni sînt puternic deformați.

Halogenurile corespunzătoare acestor cationi sînt volatile. De aceea, la transformarea anionilor oxigenați în cationi prin tratare cu acid clorhidric (sau alt hidracid halogenat) și încălzire, trebuie să se țină seama de pierderile prin volatilizare a halogenurilor de arsen formate:

$$H_3AsO_3 + 3HCl \longrightarrow AsCl_3 + 3H_2O$$
$$H_3AsO_4 + 5HCl \longrightarrow AsCl_5 + 4H_2O$$

Anionul As^{3-} nu există decît în combinații în stare solidă, în arseniurile metalice. El are un caracter bazic foarte pronunțat, transformîndu-se repede în hidrogen arseniat:

$$As^{3-} + 3H_2O \rightleftarrows AsH_3 + 3HO^-$$

Pe descompunerea termică a AsH_3 și depunerea arsenului sub formă de oglindă se bazează unele reacții de recunoaștere a arsenului.

Anionii oxigenați ai arsenului trivalent AsO_3^{3-}, AsO_2^- corespund acidului ortoarsenios H_3AsO_3 și acidului metaarsenios $HAsO_2$, care corespunde ca formulă acidului orto fără elementele unei molecule de apă.

Acidul arsenios nu este cunoscut în stare liberă; se cunosc însă soluțiile lui apoase. Acidul arsenios este o substanță amfoteră, disociind, atît după tipul acid, cît și după tipul bazic:

$$H_3AsO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_3^- \swarrow \searrow AsO_2^- + H_2O$$
$$As(OH)_3 \rightleftarrows As(OH)_2^+ + HO^- \swarrow \searrow AsO^+ + H_2O$$

Disocierea după tipul acid este mai puternică decît disocierea după tipul bazic ($K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ și $K_b = 1 \cdot 10^{-14}$). Punctul izoelectric este la pH = 4,6.

Trioxidul de arsen este puțin solubil în apă; o soluție saturată la 15° conține numai 1,5% As_2O_3 (o fierbere îndelungată înlesnește dizolvarea lui).

Prin dizolvare se creează echilibrele:

$$HO^- + As(OH)_2^+ \rightleftarrows As(OH)_3 \equiv H_3AsO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_3^- (AsO_2^- + H_2O)$$

As_2O_3 se dizolvă în mediu alcalin formînd arseniți, deci funcționează ca acid (echilibrul este deplasat spre dreapta); se dizolvă și în mediu de acid clorhidric, cînd funcționează ca bază, formînd clorura de arsen.

Anionii oxigenați ai arsenului pentavalent sînt: AsO_4^{3-} (ortoarseniat), AsO_3^- (metaarseniat), $As_2O_7^{4-}$ (piroarseniat).

Scanned with OKEN Scanner

AsO_4^{3-} corespunde acidului arsenic, acid tribazic, care se disociază în trei trepte:

$$H_3AsO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2AsO_4^-$$
$$H_2AsO_4^- \rightleftarrows H^+ + HAsO_4^{2-}$$
$$HAsO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + AsO_4^{3-}$$
$$K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-3},\ K_{a_2} = 2 \cdot 10^{-7},\ K_{a_3} = 3 \cdot 10^{-12}$$

În totalitate, acidul arsenic se comportă ca un acid de tărie mijlocie. Spre deosebire de trioxidul de arsen, As_2O_5 este ușor solubil în apă.

Anionii arsenului sînt incolori, formînd o serie de compuși greu solubili. Ionul AsO_4^{3-} prezintă proprietăți asemănătoare cu ionul PO_4^{3-}.

Tabelul XI

Solubilitatea și P_S a unor compuși greu solubili ai arsenului

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
As_2S_3	$8{,}1 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-29}$
Ag_3AsO_3	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-19}$
Ag_3AsO_4	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-19}$

Ionii As^{3-} și AsO_3^{3-} sînt reducători, iar ionul AsO_4^{3-} este un oxidant slab ($E_0 = 0{,}559$ v.)

Anionii oxigenați ai As^{III} sînt reducători destul de puternici, mai ales în soluții cu pH > 10; în soluții cu pH 6—10, acțiunea lor reducătoare este mai lentă, iar la pH < 6 devine foarte lentă.

De exemplu, în mediu alcalin (pH $\sim$ 8,5), iodul oxidează cantitativ arseniții la arseniați:

$$H_2AsO_3^- + J_2 + 2\,HCO_3^- + H_2O = H_2AsO_4^{3-} + 2\,J^- + 2\,H_2CO_3$$

În soluții acide, arseniații oxidează ionul J^-:

$$AsO_4^{3-} + 2\,J^- + 2\,H^+ = AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O$$

La arsen se cunosc și combinații ai căror anioni conțin sulf: AsS_3^{3-}, AsS_4^{3-}, AsO_3S^{3-}, care corespund unor acizi ipotetici: H_3AsS_3 (acidul tioarsenios), H_3AsS_4 (acidul tioarsenic) și H_3AsO_3S (acidul trioxitioarsenic). Acești anioni se formează prin dizolvarea sulfurilor respective în mediu alcalin, ceea ce dovedește că sulfurile arsenului posedă caracter de sulfanhidride (dizolvarea acestora începe la pH 7—8; în mediu acid sînt insolubile (vezi diagrama stabilității sulfurilor în funcție de pH):

$$As_2S_3 + 6\,HO^- = AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3\,H_2O$$
$$As_2S_5 + 6\,HO^- = AsO_3S^{3-} + AsS_4^{3-} + 3H_2O$$

Acești anioni nu sînt stabili în mediu acid, depunînd sulfura:

$$2\,AsS_3^{3-} + 6\,H^+ = As_2S_3 + 3\,H_2S$$
$$AsS_4^{3-} + AsO_3S^{3-} + 6H^+ = As_2S_5 + 3\,H_2O$$

Arsenul pentavalent formează heteropoliacizi cu molibdenul, wolframul, de tipul: $H_7[As(Mo_2O_7)_6]$, $H_7[As(W_2O_7)_6]$.

Sărurile de amoniu ale acestor acizi sînt puțin solubile în apă și în acizi.

Arsenul elementar (este vorba de forma alotropică cunoscută sub numele de arsen metalic) se dizolvă în acid azotic concentrat; are loc un fenomen de oxidoreducere cu formarea acidului arsenic:

$$2\,As + 5\,HNO_3 + 2\,H_2O = 3\,H_3AsO_4 + 5\,NO$$

Scanned with OKEN Scanner

Se dizolvă, de asemenea, în apă de clor, apă de brom, amestec cloro-azotic:

$$2\,As + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + 10\,HCl$$

Reacții pe cale uscată

— Arsenul metalic arde, răspîndind un miros de usturoi.

— Combinațiile arsenului în amestec cu carbonații alcalini calcinate pe cărbune dau un miros aliaceu și formează o aureolă albă. În prezența acetaților alcalini se formează oxidul de cacodil, cu miros caracteristic:

$$As_2O_3 + 4\,CH_3COONa \longrightarrow (CH_3)_2AsOAs(CH_3)_2 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,CO_2$$

— Combinațiile oxigenate ale arsenului sînt reduse ușor la arsen metalic, în flacăra reducătoare.

— Prin încălzire, oxidul de arsen este volatil, vaporii sublimînd pe pereții reci ai unui tubușor (sublimat alb).

— Combinațiile arsenului colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în albastru albicios.

REACȚIILE As^{III}

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de arsenit alcalin.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu combinațiile arsenului trivalent sulfura galbenă As_2S_3. Reacția se execută în mediu de acid clorhidric (pH $\sim$ 0):

$$2\,H_2AsO_3^- + 2\,H^+ + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O$$

Dacă precipitarea se execută în absența acidului clorhidric, se formează sulfura de arsen coloidală (coloid foarte stabil), care colorează soluția în galben. În mediu puternic acid (HCl conc), sulfura coagulează depunîndu-se în stare amorfă.

Se poate da următorul mers al reacției, știind că în mediu de acid clorhidric concentrat acidul arsenios trece în mare parte în triclorură de arsen, care precipită ușor cu hidrogenul sulfurat:

$$H_3AsO_3 + 3\,HCl = AsCl_3 + 3\,H_2O$$

$$2\,AsCl_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,HCl$$

Acidul azotic concentrat transformă trisulfura de arsen în acid arsenic, printr-un fenomen de oxido-reducere:

$$3\,As_2S_3 + 28HNO_3 + 4\,H_2O = 6\,H_3AsO_4 + 9\,H_2SO_4 + 28\,NO$$

De asemenea, amestecul cloro-azotic, apa de brom dizolvă trisulfura de arsen:

$$As_2S_3 + 14\,Br_2 + 20\,H_2O = 2\,H_3AsO_4 + 3\,H_2SO_4 + 28\,HBr$$

Datorită caracterului său acid, trisulfura de arsen se dizolvă în mediu alcalin, comportîndu-se așadar ca o sulfanhidridă:

$$As_2S_3 + 6\,HO^- = AsO_3^{3-} + AsS_3^{3-} + 3\,H_2O$$

Se formează un amestec de arsenit și tioarsenit. Tioarsenitul este foarte puțin stabil, descompunîndu-se imediat în mediu acid.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfura de arsen se dizolvă în hidroxid de amoniu, carbonat de amoniu, sulfit acid de sodiu (deosebire de stibiu și staniu). Această solubilizare este posibilă, deoarece trisulfura de arsen este insolubilă în soluție HCl 6 n pînă la pH = 7,5, pe cînd substanțele indicate creează în soluție apoasă un pH mai mare decît 7,5:

$$As_2S_3 + 6NH_4OH = (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + 3H_2O$$

$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + 3\,CO_2$$

Prin dizolvarea sulfurii arsenioase în sulfit acid de sodiu, la fierbere, se formează un amestec de sulf, SO_2, tiosulfat, arseniat și acid arsenic.

Trisulfura de arsen se dizolvă, de asemenea, în monosulfuri alcaline și de amoniu, precum și în polisulfuri. La dizolvare în monosulfuri se formează tioarsenitul respectiv (tritiolarseniției):

$$As_2S_3 + 3\,S^{2-} = 2\,AsS_3^{3-}$$

iar la dizolvare în polisulfuri se formează tioarseniatul, avînd loc în primă fază o oxidare cu sulful coloidal pe care-l conține soluția de polisulfură:

$$As_2S_3 + 2\,(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2S = 2\,(NH_4)_3AsS_4$$

Atît tioarseniții, cît și tioarseniații sînt instabili în mediu acid, depunînd sulfura:

$$2\,(NH_4)_3AsS_4 + 6\,HCl = As_2S_5 + 3\,H_2S + 6\,NH_4Cl$$

În cazul unui amestec de arsenit și tioarsenit, la tratare cu un acid se formează de asemenea trisulfura de arsen, fără a se mai degaja hidrogen sulfurat:

$$Na_3AsO_3 + Na_3AsS_3 + 6\,HCl = As_2S_3 + 6\,NaCl + 3\,H_2O$$

2. *Sulfurile alcaline și de amoniu* formează cu combinațiile As^{III} tiosăruri solubile:

$$H_2AsO_3^- + 3\,S^{2-} + H_2O = AsS_3^{3-} + 4\,HO^-$$

3. *Azotatul de argint* formează cu arseniții, în mediu neutru, un precipitat galben de arsenit triargentic:

$$H_2AsO_3^- + 3\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_3AsO_3 + 2\,H^+$$

Precipitatul este solubil în acid azotic, precum și în amoniac:

$$Ag_3AsO_3 + 3\,H^+ = H_3AsO_3 + 3\,Ag^+$$

$$Ag_3AsO_3 + 6NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_3AsO_3$$

Prin fierberea soluției de arsenit triargentic în amoniac se depune argintul metalic:

$$(NH_4)_3AsO_3 + 2\,[Ag(NH_3)_2]OH + 3\,H_2O = 2\,Ag + (NH_4)_3AsO_4 + 4\,NH_4OH$$

4. *Sulfatul de cupru* formează cu arseniții, în mediu slab alcalin, un precipitat verde deschis de arsenit acid de cupru (verdele lui *Scheele*). Se recomandă să se adauge soluție fierbinte de sulfat de cupru la soluția de arsenit:

$$H_2AsO_3^- + HO^- + Cu^{2+} = CuHAsO_3 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul este solubil în acizi, amoniac, hidroxizi alcalini:

$$CuHAsO_3 + 4\,NH_3 = [Cu(NH_3)_4]HAsO_3$$

$$CuHAsO_3 + NaOH = CuNaAsO_3 + H_2O$$

Prin dizolvarea arsenitului acid de cupru în amoniac și hidroxizi alcalini se obțin soluții colorate în albastru.

Soluția de arsenit de cupru și sodiu, în prezența unui exces de hidroxid alcalin, depune prin încălzire un precipitat roșu de oxid cupros în urma unui fenomen redox (deosebire de arseniați).

$$2CuNaAsO_3 + 4NaOH = Cu_2O + Na_3AsO_3 + Na_3AsO_4 + 2H_2O$$

5. *Soluțiile de arseniți au acțiune reducătoare* față de diferiți agenți oxidanți.

a) Astfel, o soluție de arsenit *decolorează soluția de iod*:

$$H_2AsO_3^- + J_2 + H_2O \rightleftarrows H_2AsO_4^- + 2\,H^+ + {}_2J^-$$

Reacția este reversibilă, deoarece rezultă acidul iodhidric, puternic reducător, care, cu arsenitul de sodiu, formează încă un sistem oxidoreducător, favorizînd reacția inversă. Acțiunea reducătoare a HJ se micșorează în mediu alcalin, respectiv potențialul sistemului As^V/As^{III} scade. Pentru alcalinizare se folosește carbonatul acid de sodiu, care creează pH optim în mediul de reacție (pH $\sim$ 8,5). Se pot folosi și alte substanțe pentru a crea un pH cuprins între 7 și 9. La un pH mai mare de 9 se produce fenomenul de dismutație a iodului, care trece în hipoiodit și iodură:

$$J_2 + 2\,HO^- = JO^- + J^- + H_2O$$

Reacția ce are loc în prezența $NaHCO_3$ este:

$$H_2AsO_3^- + 2\,HCO_3^- + J_2 = H_2AsO_4 + 2\,J^- + CO_2 + H_2O$$

b) *Arseniții decolorează permanganatul de potasiu* în soluție acidă:

$$5H_3AsO_3 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,H_3AsO_4 + 2\,MnSO_4 + K_2SO_4 + 3\,H_2O$$

c) *Arseniții reduc clorura mercurică* la mercur metalic. Reacția se execută în mediu slab alcalin:

$$H_2AsO_3^- + HgCl_2 + 2\,HO^- = H_2AsO_4^- + Hg + 2\,Cl^- + H_2O$$

6. *Soluțiile de arseniți se comportă ca oxidanți față de reducători puternici.*

a) *Clorura stanoasă* (în soluție de HCl concentrat — reactivul Bettendorf —) reduce combinațiile arsenioase la arsen elementar brun:

$$2\,As^{3+} + 3\,H_2(SnCl_4) + 6\,Cl^- = 2\,As + 3\,H_2(SnCl_6).$$

Reacția se execută astfel: soluția de arsenit se aduce într-o eprubetă cu HCl concentrat după care se adaugă reactivul și se încălzește ușor. Este necesar să nu fie în prezență cationi ușor reductibili, ca de exemplu Hg^{2+}.

b) *Hipofosfiții în mediu de HCl concentrat* (reactivul Bougault) reduc combinațiile arsenului trivalent la arsen metalic negru:

$$4\,AsCl_3 + 3\,HPO_2H_2 + 6H_2O = 4As + 3H_3PO_4 + 12\,HCl$$

Reacția se execută astfel: soluția de cercetat se tratează cu 2—3 ml activ și se aduce pe baia de apă în fierbere unde se lasă 20—30 de minute. Apariția unui precipitat brun-negru indică prezența arsenului.

Reacția poate fi împiedicată de diferite substanțe, care, în aceleași condiții de lucru, pot fi reduse de HPO_2H_2 (de exemplu: Hg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}).

REACȚIILE As^V

Se folosește o soluție de arseniat alcalin.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu combinațiile As^V un precipitat galben de sulfură de arsen. Precipitarea și produșii reacției depind de condițiile mediului în care se lucrează. Astfel, la rece, în soluție de acid clorhidric concentrat și cu un curent puternic de hidrogen sulfurat se formează pentasulfura de arsen:

$$2\,H_3AsO_4 + 5\,H_2S = As_2S_5 + 8\,H_2O$$

Reacția are loc de fapt între cationul As^{5+} și H_2S, cationul As^{5+} rezultînd în urma reacției dintre H_3AsO_4 și HCl concentrat în exces:

$$H_3AsO_4 + 5HCl = AsCl_5 + 4H_2O$$

$$2\,AsCl_5 + 5\,H_2S = As_2S_5 + 10\,HCl$$

Dacă reacția se execută în aceleași condiții de aciditate, dar la cald, se formează un amestec de trisulfură și pentasulfură de arsen. În soluții slab acide are loc întîi un fenomen de oxido-reducere între H_3AsO_4 și H_2S:

$$H_3AsO_4 + H_2S = H_3AsO_3 + S + H_2O$$

Reacția aceasta decurge cu o viteză mică, dar poate fi accelerată prin încălzire.

Sulful se separă în stare coloidală, iar acidul arsenios, din mediul de precipitare, formează apoi cu hidrogenul sulfurat trisulfura de arsen:

$$2\,H_3AsO_3 + 3\,H_2S = As_2S_3 + 6\,H_2O$$

De aceea, pentru a obține precipitarea completă a arsenului, operația se execută la cald, prin barbotare de H_2S timp de 10 minute, în prezența acidului clorhidric concentrat.

În mediu neutru sau slab acidulat se formează tiooxiarseniați (după Clocz și Bouquet):

$$NaH_2AsO_4 + H_2S = NaH_2AsO_3S + H_2O$$

Tiooxiarseniatul (respectiv acidul tiooxiarsenic) nu este stabil în mediu acid; el se descompune în sulf și acid arsenios, care formează cu H_2S trisulfura.

După cum s-a arătat, pentasulfura de arsen este practic insolubilă în HCl. Ea are caracter de sulfanhidridă, fiind solubilă în soluții cu pH $\geqslant$ 7,5.

Astfel se dizolvă în hidroxizi alcalini, NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$:

$$As_2S_5 + 6\,NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 3\,H_2O$$

$$As_2S_5 + 6\,NH_4OH = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3\,H_2O$$

$$As_2S_5 + 3\,(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3\,CO_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentasulfura de arsen este solubilă, de asemenea, în monosulfuri alcaline și de amoniu, precum și în polisulfuri:

$$As_2S_5 + 3\,Na_2S = 2\,Na_3AsS_4$$

Atît din tioarseniați (tionotritiolarseniați), cît și din tiooxiarseniați, se reprecipită prin acidulare pentasulfura de arsen:

$$2\,Na_3AsS_4 + 6\,HCl = As_2S_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2S$$

$$Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + 6\,HCl = As_2S_5 + 3\,H_2O + 6\,NaCl$$

Pentasulfura de arsen este solubilă și în acid azotic concentrat; are loc o reacție de oxido-reducere:

$$3\,As_2S_5 + 40\,HNO_3 + 4\,H_2O = 6\,H_3AsO_4 + 15\,H_2SO_4 + 40\,NO$$

Oxidarea pentasulfurii se poate realiza pînă la sulf elementar, dar în condițiile de lucru folosite la identificarea As în cursul analizei calitative se obține H_2SO_4 în cea mai mare parte.

Pentasulfura de arsen poate fi oxidată la sulfat, în mediu amoniacal, cu diferiți agenți oxidanți (de exemplu H_2O_2):

$$As_2S_5 + 20\,H_2O_2 + 16\,NH_4OH = 2\,(NH_4)_3AsO_4 + 5\,(NH_4)_2SO_4 + 28\,H_2O$$

2. *Sulfurile alcaline și de amoniu* formează cu combinațiile As^V tiosăruri solubile.

3. *Azotatul de argint* formează cu ionul arseniat, în mediu neutru, un precipitat de arseniat triargentic de culoarea ciocolatei:

$$HAsO_4^{2-} + 3\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_3AsO_4 + H^+$$

După cum se vede din reacție, precipitatul este solubil în acizi. De asemenea este solubil în amoniac, cu formarea ionului complex diamino-argentic:

$$Ag_3AsO_4 + 6\,NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_3\,AsO_4$$

Prin fierbere, soluția de arseniat de argint amoniacal nu se brunifică, adică nu se separă argint (deosebire de arseniți).

4. *Mixtura de magneziu* formează cu arseniații un precipitat alb, cristalin, de arseniat dublu de magneziu și amoniu:

$$HAsO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 = MgNH_4AsO_4$$

Precipitatul format este foarte puțin solubil în hidroxid de amoniu diluat, ceea ce permite separarea cantitativă a arsenului.

Dacă se lucrează cu soluții foarte diluate, se formează cristale hemimorfe din sistemul rombic, care se aseamănă cu capacele de sicriu. Mai des se observă aglomerări de cristale în formă de X. În prezența unui mare exces de NH_3, se formează un precipitat de $Mg(OH)_2$. În asemenea cazuri se adaugă NH_4Cl pînă la dizolvarea hidroxidului de magneziu și se repetă reacția pentru ionul arseniat.

Arseniatul dublu de magneziu și amoniu se transformă prin calcinare în piroarseniat de magneziu:

$$2\,MgNH_4AsO_4 \longrightarrow Mg_2As_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Arseniatul dublu de magneziu și amoniu prin tratare cu $AgNO_3$ formează arseniatul triargentic de culoarea ciocolatei (combinație mai puțin solubilă).

5. *Sulfatul de cupru* formează cu arseniații un precipitat verde-albăstrui de arseniat de cupru:

$$HAsO_4^{2-} + Cu^{2+} = CuHAsO_4$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali (de aceea se recomandă mediul neutru pentru efectuarea acestei reacții); este practic insolubil în hidroxizi alcalini (deosebire de arseniți), dar este solubil în amoniac cu care formează tetraamina complexă de cupru.

6. *Clorura de bariu* formează cu arseniații un precipitat alb de arseniat de bariu:

$$HAsO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaHAsO_4$$

Precipitatul format este solubil în acizi minerali.

7. *Acetatul de uranil* formează cu arseniații, în prezența NH_3, un precipitat verde-gălbui, voluminos, de arseniat dublu de uranil și amoniu:

$$Na_2HAsO_4 + NH_3 + (UO_2)(CH_3COO)_2 = (UO_2)NH_4AsO_4 + 2\,CH_3COONa$$

8. *Molibdatul de amoniu* formează cu arseniații un precipitat galben cristalin de arsenomolibdat de amoniu. Precipitarea nu are loc decît la fierbere (deosebire de fosfați, care dau reacția la rece sau prin încălzire pînă la 60°—70°), în prezența unui exces de molibdat de amoniu și în soluții puternic acidulate cu HNO_3:

$$H_3AsO_4 + 21HNO_3 + 12\,(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 21\,NH_4NO_3 + 10\,H_2O$$

Este necesar să se folosească un exces mare de molibdat de amoniu, deoarece arsenomolibdatul de amoniu este solubil în soluții de arseniați. Dacă se folosește o cantitate prea mică de reactiv, se formează alți complecși cu o cantitate de arsen mai mare în molecula lor, ale căror săruri de amoniu sînt solubile în acid azotic.

Se folosește un exces de HNO_3, deoarece precipitatul de arsenomolibdat de amoniu este mult mai stabil în aceste condiții.

Precipitatul este solubil în hidroxizi alcalini și amoniac:

$$(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 24\,NH_4OH = 12\,(NH_4)_2MoO_4 + (NH_4)_3AsO_4 + 14\,H_2O$$

Sărurile atanoase reduc arsenomolibdatul de amoniu la *albastru de molibden*. Se obține o combinație a Mo_2O_5 cu 3 molecule MoO_3 și, în acest caz, culoarea albastră intensă se datorește prezenței în aceeași moleculă a molibdenului în stări de valență diferite.

9. *Combinațiile As^V au acțiune oxidantă.*

a) *Iodurile alcaline*, în mediu acid, sînt oxidate la iod molecular:

$$AsO_4^{3-} + 2\,J^- + 2\,H^+ \rightleftarrows AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O$$

Potențialul acestui sistem este $E_0 = 1{,}25$ v la pH $= 1$.

b) Combinațiile arsenului pentavalent pot fi reduse, ca și cele ale arsenului trivalent, la arsen metalic, de diferiți reducători puternici (reactivul Bettendorf, reactivul Bougault):

$$4\,AsCl_5 + 10\,SnCl_2 + 20\,HCl = As_4 + 10\,H_2(SnCl_6)$$
$$4\,AsCl_5 + 5\,HPO_2H_2 + 10\,H_2O = As_4 + 5\,H_3PO_4 + 20\,HCl$$

Aceste două reacții pot fi catalizate cu o urmă de iod.

Scanned with OKEN Scanner

Hidrogenul „în stare născîndă" (obținut prin reacția dintre un acid și un metal comun) reduce combinațiile arsenului trivalent sau pentavalent la hidrogen arseniat, gaz cu miros aliaceu, incolor, foarte toxic.

S-a admis multă vreme că în reacția dintre As_2O_3 în soluție de HCl (conținînd deci $AsCl_3$) și zincul metalic, agentul reducător propriu-zis este hidrogenul care se degajă prin acțiunea acidului asupra metalului. Cum însă hidrogenul molecular, H_2, nu reduce $AsCl_3$, s-a presupus că, în această reacție (și în multe altele similare), intervin atomii de hidrogen liberi, care nu au avut încă timp să se unească în molecule și care sînt, din această cauză, mult mai reactivi. Se vorbește de „hidrogen în stare născîndă":

$$AsCl_3 + 6\,H = AsH_3 + 3\,HCl$$

În multe dintre reacțiile de acest fel (și fără îndoială în cea de față), mecanismul este însă un altul: atomii de zinc, care se desprind de pe fața metalului și trec în soluție sub formă de ioni, cedează electronii lor ionilor de arsen din soluție, arsenul fiind un metal mai nobil decît zincul. Ionii As^{3+} trec astfel în ioni As^{3-} care, nefiind stabili în soluție apoasă, se combină cu ionii H^+ din soluția acidă. Au deci loc următoarele reacții:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e$$

$$As^{3+} + 6\,e \longrightarrow As^{3-}$$

$$As^{3-} + 3\,H^+ \longrightarrow AsH_3$$ (C. D. Nenițescu)

Hidrogenul arseniat, fiind o combinație endotermă, nu este stabil și se descompune:

$$2\,AsH_3 \longrightarrow 2\,As + 3H_2$$

La temperatura de 300—400°, AsH_3 se descompune foarte repede printr-o reacție de perete, arsenul depunîndu-se sub forma unei oglinzi negre (oglinda de arsen).

Aceeași reacție o dă și SbH_3, stibiul depunîndu-se sub forma unei oglinzi de aceeași culoare, însă, spre deosebire de aceasta, oglinda de arsen este solubilă în soluții proaspete de hipoclorit sau hipobromit de sodiu (în soluțiile vechi se formează HCl, care dizolvă și oglinda de stibiu):

$$2\,As + 3NaClO + 6\,NaOH = 2\,Na_3AsO_3 + 3\,NaCl + 3\,H_2O$$

$$2\,As + 5\,NaClO + 6\,NaOH = 2\,Na_3AsO_4 + 5\,NaCl + 3\,H_2O$$

Formarea oglinzii de arsen se poate obține și astfel:

Dacă se aprinde amestecul de hidrogen arseniat și hidrogen molecular (vezi reacția de mai sus), hidrogenul arde degajînd o cantitate mare de căldură, care descompune AsH_3.

Dacă se turtește flacăra cu o capsulă de porțelan rece, se formează oglinda de arsen. În cazul cînd cantitatea de arsen este prea mică, proba de mai sus este mai puțin sigură.

Scanned with OKEN Scanner

Proba Marsh-Liebig

Principiul metodei. Toate combinațiile arsenului în soluții acide pot fi reduse cu hidrogenul „în stare născîndă“ (hidrogen atomic) la hidrogen arseniat:

$$As_2O_3 + 12\,H = 2\,AsH_3 + 3\,H_2O$$
$$As_2O_5 + 16\,H = 2\,AsH_3 + 5\,H_2O$$

Reducerea are loc mult mai ușor cu oxizii.

Hidrogenul în stare născîndă se poate obține din reacția dintre acidul sulfuric și zincul metalic. Se procedează astfel:

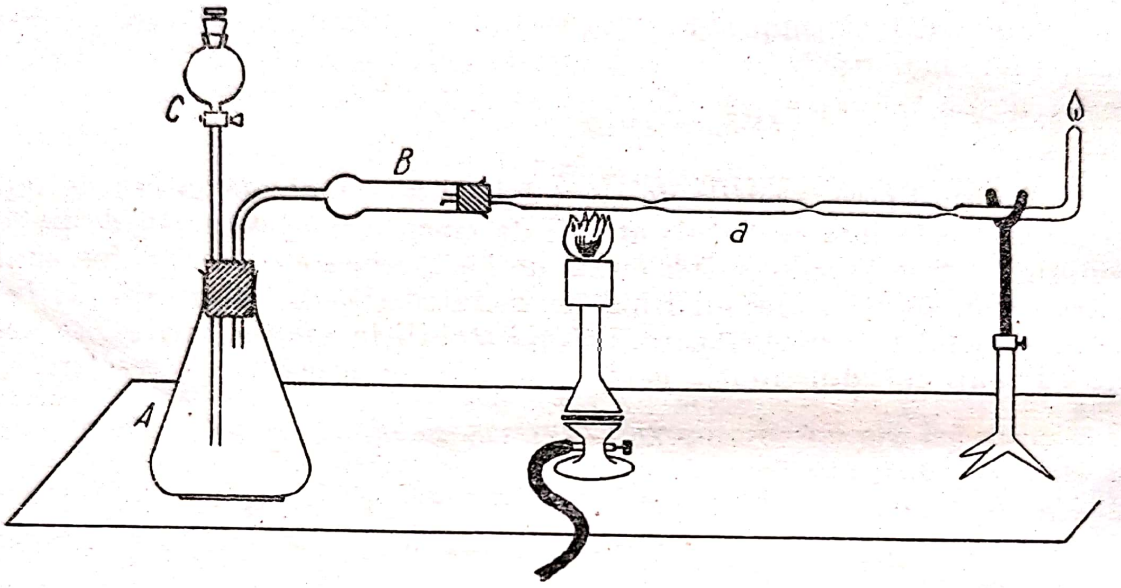


Fig. 40. Aparatul Marsh.

În balonul A se introduce zinc *pur* în granule și acid sulfuric diluat. Hidrogenul care se degajă trece întîi prin tubul B umplut cu clorură de calciu, care absoarbe vaporii de apă cu care ar fi amestecat gazul, apoi prin tubul *a* de sticlă greu fuzibilă subțiat din distanță în distanță și întors și efilat la capăt. După alungarea completă a aerului din aparat (circa o jumătate de oră de la începutul degajării hidrogenului), se aprinde gazul la capătul efilat al tubului. O aprindere mai devreme a hidrogenului este foarte periculoasă, deoarece, atîta timp cît gazul este amestecat cu aer (oxigen) va produce o explozie puternică. Se introduce atunci în aparat soluția de cercetat (prin pîlnia *C)*, după care se încălzește cu precauție tubul (înainte de prima porțiune subțiată) pînă la roșu, cu ajutorul unui bec de gaz.

Hidrogenul arseniat se descompune la roșu în hidrogen și arsen elementar, care se depune pe pereții tubului sub formă de pată neagră lucioasă (oglinda de arsen), în dreapta porțiunii încălzite:

$$2AsH_3 \longrightarrow 2\,As + 3\,H_2$$

Dacă se ține în flacără un obiect rece (de exemplu o capsulă de porțelan lucioasă), se depune și pe acesta o pată neagră lucioasă.

Combinațiile stibiului, tratate în aceleași condiții, dau și ele depozite metalice în tub, cît și pe porțelan, însă de un aspect negru mat și, pentru diferențiere, este necesar ca depozitele obținute să fie cercetate după cum urmează:

Scanned with OKEN Scanner

a) Depozitul de arsen urmărit cu flacăra becului se deplasează ușor, se volatilizează, fără a se topi în prealabil. Cel de stibiu este foarte greu volatil și se topește înainte de a se volatiliza.

b) Dacă prin tubul cu depozitele se trece un curent de hidrogen sulfurat și în același timp se încălzește ușor, se formează imediat sulfurile:

$$2\,As + 3\,H_2S = As_2S_3 + 3\,H_2$$
$$2\,Sb + 3\,H_2S = Sb_2S_3 + 3\,H_2$$

Trisulfura de arsen este galbenă, pe cînd cea de stibiu este portocalie. Aceasta din urmă la o încălzire mai puternică poate deveni chiar neagră.

c) Petele formate pe porțelan se dizolvă prin simplă atingere cu hipoclorit de sodiu (dacă sînt de arsen); cele de stibiu sînt insolubile.

d) Petele de arsen și de stibiu se dizolvă în acid azotic, cu formare de acid arsenios, respectiv antimonios:

$$2\,As + 2\,HNO_3 + 2\,H_2O = 2\,H_3AsO_3 + 2\,NO$$

Dacă aceștia se tratează cu azotat de argint și apoi se mențin în contact cu vapori de amoniac (operația se execută pe o hîrtie de filtru), se formează în cazul arsenului un precipitat galben de arsenit de argint sau roșu-brun de arseniat de argint, pe cînd în cazul stibiului se obține un precipitat negru de argint metalic.

Acest procedeu permite recunoașterea celor mai mici urme de arsen și de aceea prezintă o importanță deosebită în expertizele chimico-judiciare (otrăviri).

Operațiile descrise se pot efectua sumar în dispozitivul foarte simplu de mai jos:

Se introduc în eprubetă granule de zinc, acid sulfuric diluat și combinația de arsen. După îndepărtarea aerului se aprinde hidrogenul și, cu flacăra, se vor obține petele de arsen pe capsula de porțelan umplută cu apă rece. Operația se execută sub nișă, deoarece hidrogenul arseniat este un gaz otrăvitor.

Fig. 41. Dispozitiv pentru prepararea și aprinderea hidrogenului arseniat.

Proba Gutzeit

Principiul metodei. Dacă se reduce o combinație de arsen la AsH_3 și acesta se pune în condiții de reacție cu $AgNO_3$, se formează întîi o sare dublă de culoare galbenă. Această combinație hidrolizează și totodată are loc o reacție de oxido-reducere: AsH_3 reduce Ag^+ la argint metalic negru:

$$As_2O_3 + 6Zn + 12HCl = 2AsH_3 + 6ZnCl_2 + 3H_2O$$
$$AsH_3 + 6AgNO_3 = \underset{\text{galben}}{Ag_3As \cdot 3AgNO_3} + 3HNO_3$$
$$Ag_3As \cdot 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3AsO_3 + 3\,HNO_3$$

Reacția se execută astfel: se pun într-o eprubetă cîteva granule de zinc, cîțiva ml de H_2SO_4 diluat și soluția de analizat. La gura eprubetei se pune un tampon de vată și se acoperă eprubeta cu o hîrtie de filtru pe care se pune un cristal de azotat de argint (în locul cristalului de azotat de argint se poate folosi o hîrtie de filtru îmbibată cu o soluție de $AgNO_3$ 50%). Dacă soluția de azotat de argint folosită este în cantitate mai mică, culoarea galbenă nu apare, deoarece combinația $Ag_3As.3AgNO_3$ se descompune instantaneu în argint metalic negru.

Fluckiger și Lehmann folosesc în locul soluției de $AgNO_3$ o soluție de $HgCl_2$, care, în prezența AsH_3, în cantitate mică, devine galbenă, apoi în prezența unei cantități mai mari de AsH_3 culoarea virează în roșie-brună.

Proba Reinsch

Această probă este mai puțin sensibilă, dar mai ușor de executat.

Într-o soluție clorhidrică a unei combinații de arsen se introduce o sîrmă de cupru; apare o coloratie cenușie datorită arseniurii de cupru As_2Cu_5 care se formează.

STIBIUL (ANTIMONIUL) Sb

Greutatea atomică 121,76.

Numărul de ordine 51, grupa a V-a, perioada 5.

Straturile de electroni: 2, 8, 18, 18, 5.

Valența: III, V.

Raza ionilor: $Sb^{3+} = 0{,}90$ Å, $Sb^{5+} = 0{,}62$ Å, $Sb^{3-} = 2{,}45$ Å.

Elementul stibiu prezintă atît caracter metaloidic, cît și metalic (mai pronunțat), de unde capacitatea de a forma atît cationi, cît și anioni (Sb^{3+}, SbO^+, SbO_2^+, SbO_3^{3-}, SbO_2^-, $[Sb(OH)_6]^-$, $[SbCl_6]^{3-}$, $[SbCl_6]^-$ etc.

Anionul Sb^{3-} corespunzător stibiurilor metalice este foarte puțin stabil (practic nu există); se comportă ca o bază foarte puternică, care hidrolizează complet:

$$Sb^{3-} + 3H_2O = SbH_3 + 3HO^-$$

Hidrogenul stibiat este puțin stabil, descompunîndu-se termic cu formarea unei oglinzi metalice.

Cationii stibiului au structura electronică periferică de 18 + 2 electroni (ionul Sb^{3+}) și 18 electroni (ionul Sb^{5+}). Sînt ioni incolori, cu caracter puternic acid, care explică tendința lor foarte pronunțată de a forma săruri bazice greu solubile:

$$Sb^{3+} + H_2O \rightleftarrows SbO^+ + 2H^+$$

$$Sb^{5+} + 2H_2O \rightleftarrows SbO_2^+ + 4H^+$$

(SbO^+ se formează la pH $\sim$ 3, iar SbO_2^+ la pH $\sim$ 8).

Cationii Sb^{3+} și Sb^{5+} nu există decît în soluții concentrate de hidracizi (HCl, HF etc). Pentru acizii complecși corespunzători se dau formulele: $H_2[SbCl_5]$, $H_2[SbF_5]$, respectiv $H[SbCl_6]$ și $H[SbF_6]$.

Oxizii stibiului (Sb_2O_3 și Sb_2O_5), substanțe solide insolubile în apă, au caracter amfoter:

$$Sb_2O_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2Sb(OH)_3$$

$$H^+ + H_2SbO_3^- \rightleftarrows H_3SbO_3 \equiv Sb(OH)_3 \rightleftarrows Sb(OH)_2^+ + HO^-$$

Sb_2O_3 se dizolvă în hidroxizi alcalini formînd antimoniți, precum și în acid clorhidric. La Sb_2O_3 predomină caracterul bazic.

La fel, Sb_2O_5 se dizolvă atît în hidroxizi alcalini, cît și în acid clorhidric concentrat:

$$Sb_2O_5 + 12HCl = 2H[SbCl_6] + 5H_2O$$

$$Sb_2O_5 + 2KOH + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6]$$

Scanned with OKEN Scanner

La Sb_2O_5 predomină caracterul acid.

Ambii oxizi se dizolvă ușor în acid tartric (tartrați), formînd emeticuri:

$$Sb_2O_3 + KNaC_4H_4O_6 + H_2O = 2K(SbO)C_4H_4O_6 + 2NaOH$$

$$Sb_2O_5 + 2H_2C_4H_4O_6 = 2(SbO_2)HC_4H_4O_6 + H_2O$$

Sulfurile corespunzătoare au caracter de sulfanhidridă, dar într-o măsură mai mică decît la arsen.

Trisulfura de stibiu (a cărei culoare variază de la galbenă la portocalie și chiar neagră, în funcție de mărimea particulelor) este solubilă în acid clorhidric concentrat și cald (deosebire de As_2S_3). Se dizolvă de asemenea în mediu alcalin la un pH $\sim$ 10 (deosebire de As_2S_3).

$$Sb_2S_3 + 2HO^- = [SbSO]^- + [SbS_2]^- + H_2O$$

Din această cauză, Sb_2S_3 este practic insolubilă în hidroxid de amoniu și carbonat de amoniu.

Pentasulfura de stibiu este portocalie și se dizolvă atît în HCl concentrat (cînd are loc și transformarea în Sb^{III}), cît și în hidroxizi alcalini.

Ambele sulfuri sînt solubile în sulfuri și polisulfuri alcaline și de amoniu, formînd tiosăruri:

$$Sb_2S_5 + 3S^{2-} = 2[SbS_4]^{3-}$$

Stibiul este situat în seria tensiunilor electrochimice după hidrogen.

$$SbO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Sb + H_2O \qquad E_0 = 0{,}21 \text{ v}$$

sau:

$$Sb^{3+} + 3e \rightleftharpoons Sb \qquad E_0 = 0{,}10 \text{ v (G. Charlot)}$$

Se dizolvă ușor în amestec cloro-azotic

$$3Sb + 15HCl + 5HNO_3 = 3SbCl_5 + 5NO + 10H_2O$$

Se dizolvă de asemenea în acid sulfuric concentrat, la fierbere:

$$2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$$

Combinațiile Sb^{III} sînt reducătoare:

$$2SbO^+ + 3H_2O - 4e \rightleftharpoons Sb_2O_5 + 6H^+ \qquad E_0 = 0{,}64 \text{ v}$$

(Potențialul variază în funcție de natura acidului care creează mediul, cît și în funcție de concentrație.)

— Combinațiile Sb^V sînt oxidante.

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile stibiului colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în albăstruie-albicioasă.

— Combinațiile stibiului în amestec cu carbonat de sodiu încălzite pe carbune dau o granulă metalică casantă, înconjurată de o aureolă albă.

— Combinațiile oxigenate ale stibiului sînt reduse în flacăra reducătoare la stibiu metalic, care se volatilizează în flacăra oxidantă, fiind oxidat la Sb_2O_3. Dacă se prind vaporii de Sb_2O_3 pe fundul unei capsule de porțelan, umectate cu o soluție de $AgNO_3$ și se tratează cu amoniac, se formează o pată neagră de stibiu metalic.

Scanned with OKEN Scanner

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție clorhidrică de clorură de stibiu sau o soluție apoasă de emetic.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu ionul Sb^{3+} un precipitat portocaliu de trisulfură de stibiu:

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightleftharpoons Sb_2S_3$$

Sulfura de stibiu este solubilă în soluții de HCl, aproximativ 2n (deosebire de As_2S_3 solubilă în soluții de HCl 6n). Din această cauză, precipitarea sulfurii de stibiu nu este completă în soluții puternic acide.

De asemenea, în soluții prea slab acide, reacția poate decurge cu formare de oxiclorură de stibiu sau de sulfură coloidală.

Caracterul de sulfanhidridă este la Sb_2S_3 mai slab decît la As_2S_3.

Sb_2S_3 este solubilă în HCl 1 : 1, formînd $SbCl_3$:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S$$

Este solubilă de asemenea în hidroxizi alcalini cu formare de tioantimonit și oxitioantimonit alcalin (pH de dizolvare $> 9{,}5$):

$$Sb_2S_3 + 2NaOH = NaSbSO + NaSbS_2 + H_2O$$

Trisulfura de stibiu este puțin solubilă în amoniac (vezi pH alcalin de solubilizare), iar în carbonat de amoniu este practic insolubilă (deosebire de As_2S_3).

Se dizolvă ușor în sulfuri alcaline și de amoniu, precum și în polisulfuri alcaline și de amoniu, cu formare de tiosăruri:

$$Sb_2S_3 + Na_2S = 2\ Na\ SbS_2$$

$$Sb_2S_3 + (NH_4)_2S = 2NH_4\ SbS_2$$

$$Sb_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_4$$

O soluție de tioantimonit de amoniu prin fierbere îndelungată depune o sulfură bazică roșie: Sb_2S_2O.

Tiosărurile nu sînt stabile în mediu acid, reprecipitînd sulfura respectivă de stibiu:

$$2Na\ SbS_2 + 2HCl = Sb_2S_3 + 2NaCl + H_2S$$

$$2(NH_4)_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$

Trisulfura de stibiu tratată cu acid azotic formează Sb_2O_3, sau $Sb_2O_5 \cdot H_2O$ după concentrația acidului.

2. *Sărurile de stibiu hidrolizează* cu formare de săruri bazice, precipitate amorfe de culoare albă:

$$SbCl_3 + H_2O \rightleftharpoons SbOCl + 2HCl$$

Prin diluare cu apă multă, hidroliza poate fi împinsă mai departe, cu formare de hidroxid de antimonil sau de oxid de stibiu:

$$SbCl_3 + 2H_2O \rightleftharpoons SbOOH + 3HCl$$

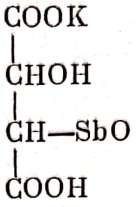
$$2SbCl_3 + 6H_2O \rightleftharpoons 2Sb(OH)_3 + 6HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

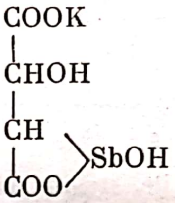
Hidroxidul de stibiu pierde uşor apa:

$$2\ Sb(OH)_3 \xrightarrow{-3H_2O} Sb_2O_3$$

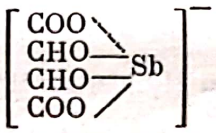
Sărurile bazice de stibiu sînt solubile în acid tartric şi tartraţi alcalini (deosebire de bismut). Se formează în acest caz complecşi solubili. Asupra formulării acestor complecşi s-au emis mai multe păreri. *Jungfleisch* consideră complexul format cu tartratul de potasiu sau cu sarea Seignette ca un ester:



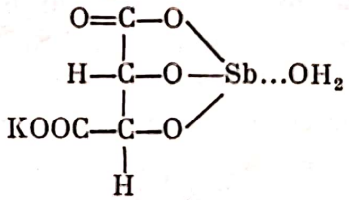
Bougault îi atribuie formula:



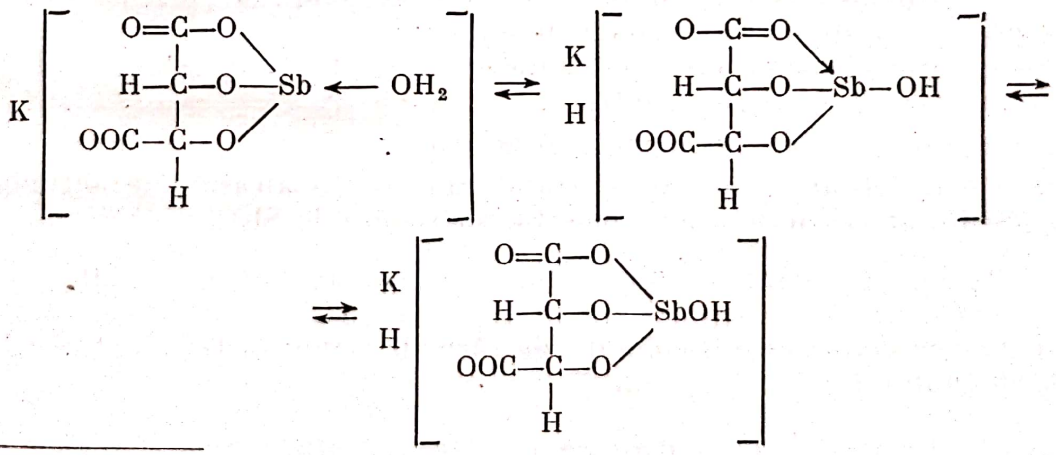
A. Rosenheim a dat formula de complex:



A. Reihlen şi E. Hezel au propus formula:



Într-o formulare recentă[1,2,3], stibiul este tetracoordinat, emeticul fiind o acvosare. Prin această formulare se explică reacţia acidă a soluţiei de emetic:



[1] Mann F. G. — The heterocyclic Derivates of P, As, Sb, Bi, Si, Interscience Publ., N. Y. 1950.

[2] Petit J. — Thèse doct. Univ. Pharm., Paris, 1938.

[3] Pfeiffer P. şi Schmitz F. — *Pharmazie*, 1949, vol. 4, p. 451.

În mersul general al unei analize se pot forma combinații bazice de stibiu la acidularea soluției de cercetat cu HCl, la grupa I de cationi (vezi „Mersul general al analizei").

3. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Sb^{3+} precipitate albe amorfe de săruri bazice sau hidroxid de stibiu:

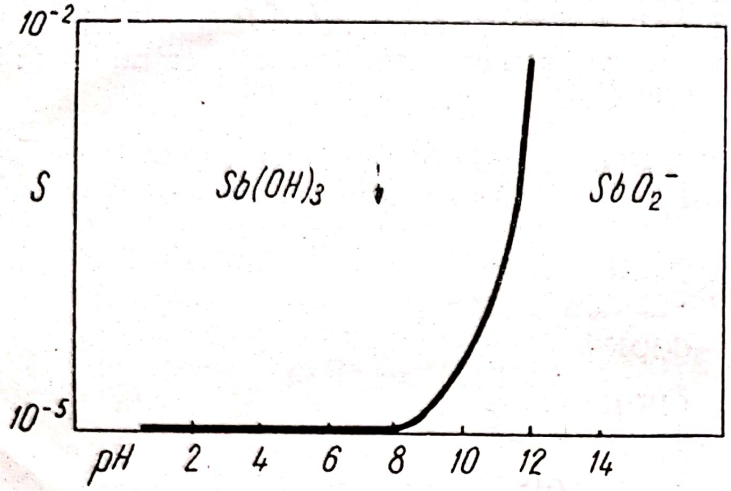


Fig. 42. — Solubilitatea hidroxidului de stibiu (III) în funcție de pH.

$$Sb^{3+} + 2HO^- + Cl^- = SbOCl + H_2O$$

$$Sb^{3+} + 3HO^- = Sb(OH)_3$$

Precipitatele formate sînt solubile în exces de reactiv cu formare de antimoniți alcalini (pH ~ 10—11).

$$Sb(OH)_3 + NaOH = NaSbO_2 + 2H_2O$$

Reacția de dizolvare a $Sb(OH)_3$ în exces de hidroxid alcalin se poate explica, dacă se ține seama de echilibrele:

$$Sb^{3+} + 3HO^- \rightleftarrows Sb(OH)_3 \equiv H_3SbO_3 \equiv HSbO_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + SbO_2^-$$

La adăugarea de hidroxid alcalin, echilibrele se deplasează spre dreapta și ionii H^+ sînt consumați de ionii HO^- aduși de baza alcalină.

4. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Sb^{3+} săruri bazice și hidroxid de stibiu foarte puțin solubil în exces de reactiv.

5. *Carbonații alcalini* precum și carbonatul de amoniu precipită ionul Sb^{3+} la fel ca hidroxizii:

$$Sb^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O = 2Sb(OH)_3 + 3CO_2$$

Precipitatul format este solubil într-un exces mare de carbonat alcalin și este practic insolubil în carbonat de amoniu.

Precipitarea sărurilor bazice sau a hidroxidului de stibiu este împiedicată în prezența acidului tartric și citric.

6. *Combinațiile Sb^{III} au caracter reducător*

a) *Azotatul de argint amoniacal* tratat cu o soluție alcalină de antimonit dă un precipitat negru de argint metalic (deosebire de Sb^V):

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 4H_2O + SbO_2^- = 2Ag + [Sb(OH)_6]^- + 2NH_4^+ + 2NH_3$$

b) *Soluția de iod* este decolorată de sărurile stibiului trivalent, cu formarea anionului J^-:

$$SbO_2^- + J_2 + 4H_2O \rightleftarrows [Sb(OH)_6]^- + 2H^+ + 2J^-$$

Deoarece din reacție rezultă HJ, reacția se execută în mediu slab alcalin (adăugare de $NaHCO_3$).

Scanned with OKEN Scanner

c) *Oxidanții puternici* ($KMnO_4$, $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$) oxidează Sb^{III} la Sb^V. Oxidarea poate avea loc în medii diferite în funcție de oxidant:

$$5H_3(SbCl_6) + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H(SbCl_6) + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$3H_3(SbCl_6) + K_2Cr_2O_7 + 8HCl = 3H(SbCl_6) + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O$$

$$KBrO_3 + 3H_3(SbCl_6) = 3H(SbCl_6) + KBr + 3H_2O$$

d) *Acidul fosfomolibdic* este redus de combinațiile Sb^{III} la oxizi inferiori ai molibdenului, colorați în albastru (albastrul de molibden).

7. *Iodurile alcaline* precipită combinațiile Sb^{III}, în mediu slab acid, sub formă de iodură de stibiu de culoare galbenă:

$$Sb^3 + 3J^- = SbJ_3$$

Precipitatul este solubil în acid clorhidric.

Reactivi organici

Pirogalolul $C_6H_3(OH)_3$ (la fel pirocatehina) formează cu Sb^{3+} un compus greu solubil, de culoare albă (deosebire de arsen). Reacția se petrece în mediu slab acid și în absența bismutului, care împiedică reacția.

IONUL Sb^V

Se folosește o soluție clorhidrică de pentaclorură de stibiu.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu sărurile stibiului, în soluție acidă pentasulfura de stibiu de culoare roșie-portocalie:

$$2(SbCl_6)^- + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10\,H^+ + 12Cl^-$$

Pentasulfura de stibiu are caracter de sulfanhidridă, dizolvîndu-se în hidroxizi alcalini, carbonați alcalini, cu formare de oxitio-antimoniat.

$$Sb_2S_5 + 6HO^- = SbS_4^{3-} + SbO_3S^{3-} + 3H_2O$$

$$Sb_2S_5 + 3CO_2^{2-} = SbS_4^{3-} + SbO_3S^{3-} + 3CO_2$$

Este practic insolubilă în hidroxid de amoniu și carbonat de amoniu (deosebire de sulfurile de arsen).

Se dizolvă în sulfuri alcaline și polisulfuri alcaline sau de amoniu, cu formare de tioantimoniat (asemănare cu sulfurile de arsen).

$$Sb_2S_5 + 3S^{2-} = 2SbS^-$$

$$Sb_2S_5 + 3S_2^{2-} = 2SbS^- + 3S$$

Tioantimoniatul și oxitioantimoniatul sînt instabili în mediu acid:

$$2SbS_4^{3-} + 6H^+ = Sb_2S_5 + 3H_2S$$

Pentasulfura de stibiu este solubilă în acid clorhidric. În acest caz are loc și un fenomen redox:

$$Sb_2S_5 + 10HCl = 2SbCl_5 + 5H_2S \text{ (dizolvare)}$$

$$2SbCl_5 + 2H_2S = 2SbCl_3 + 2\,S + 4HCl \text{ (oxido-reducere)}$$

Reacția globală: $Sb_2S_5 + 6\,HCl = 2\,SbCl_3 + 3\,H_2S + 2\,S$

2. *Sărurile de stibiu pentavalent hidrolizează* foarte ușor.

Hidroliza duce la formarea de produși diferiți, în funcție de condițiile în care are loc:

$$[SbCl_6]^- + H_2O \rightleftharpoons [SbOHCl_5]^- + H^+ + Cl^-$$

$$[SbOHCl_5]^- + H_2O \rightleftharpoons [Sb(OH)_2Cl_4]^- + H^+ + Cl^-$$

Hidroliza este împiedicată, dacă se adaugă tartrați alcalini; se formează complecși solubili, nehidrolizabili.

3. *Hidroxizii alcalini* formează cu combinațiile stibiului pentavalent săruri bazice, de culoare albă, solubile în acid clorhidric.

Sărurile bazice, cu compoziție variabilă în funcție de condițiile de lucru, formează și hidroxidul de amoniu, carbonații alcalini și carbonatul de amoniu.

4. *Combinațiile* Sb^V în soluție acidă au tendința pronunțată de a trece în combinații ale Sb^{III}; de aceea au însușiri oxidante. De exemplu, pun în libertate iod din iodura de potasiu:

$$H[SbCl_6] + 2KJ + 2HCl = H_3[SbCl_6] + J_2 + 2KCl$$

5. *Metalele* (zincul, fierul) reduc combinațiile stibiului la metal (deosebire de staniu):

$$2[SbCl_6]^- + 5Zn = 2Sb + 5Zn^{2+} + 12Cl^-$$

$$2[SbCl_6]^- + 5Fe = 2Sb + 5Fe^{2+} + 12Cl^-$$

Stibiul astfel deplasat se depune sub formă de fluturași negri, caracteristici. Stibiul metalic este insolubil în HCl (deosebire de staniu).

6. *Hidrogenul în „stare născîndă"* reduce combinațiile stibiului la hidrogen stibiat (asemănare cu arsen):

$$[SbCl_6]^- + 9H = SbH_3 + 6HCl$$

Această reacție s-ar putea explica la fel ca la arsen, dacă se ține seama de valorile potențialelor normale respective (foarte apropiate).

Reducerea decurge lent, mai ales în mediu alcalin și la rece (deosebire de arsen):

$$[SbCl_6]^- + 4Zn = Sb^{3-} + 4\ Zn^{2+} + 6\ Cl^-$$

Ionul Sb^{3-} nu poate exista liber; el hidrolizează formînd SbH_3:

$$Sb^{3-} + 3H_2O = SbH_3 + 3HO^-$$

Dacă această probă se execută la fel ca proba Marsch (vezi la arsen) conducînd hidrogenul stibiat printr-un tub încălzit, el se descompune la o temperatură mai joasă decît hidrogenul arseniat, formînd o oglindă cenușie, mată, de stibiu metalic, insolubilă în hipoclorit alcalin (deosebire de arsen).

Hidrogenul stibiat fiind un gaz mai puțin stabil decît hidrogenul arseniat, oglinda de stibiu se poate forma chiar înainte de zona încălzită.

Hidrogenul stibiat arde cu flacără verzuie; turtind flacăra cu o capsulă de porțelan rece, se formează pe fundul acesteia o oglindă de stibiu metalic.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă hidrogenul stibiat vine în contact cu o hîrtie de filtru pe care s-a pus un cristal de azotat de argint, se formează o pată galbenă, care trece ușor în negru (asemănare cu AsH_3):

$$SbH_3 + 6AgNO_3 = Ag_3Sb \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3$$

$$Ag_3Sb \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O = 6Ag + Sb(OH)_3 + 3HNO_3$$

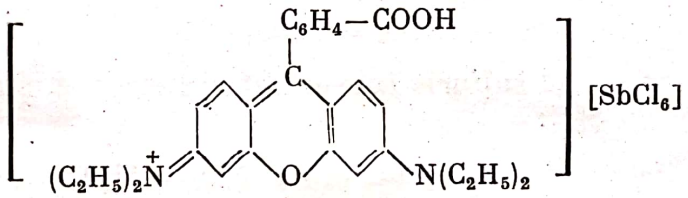
Dacă se trece hidrogenul stibiat printr-o soluție de azotat de argint, se formează un precipitat negru de stibiură de argint, fără a se mai forma combinația intermediară galbenă (deosebire de arsen):

$$H_3Sb + 3AgNO_3 = Ag_3Sb + 3HNO_3$$

Reactivi organici

— *Rodamina B* (3,6 bis-dietilamino-9-2′ carboxifenil) xantonium[1], în mediu clorhidric puternic, formează cu $H[SbCl_6]$ o coloratie violetă. Reacția este pozitivă numai cu combinațiile stibiului pentavalent; de aceea, dacă se urmărește identificarea Sb^{III}, acesta se oxidează în prealabil cu azotit de sodiu.

Compusul format are următoarea formulă probabilă:

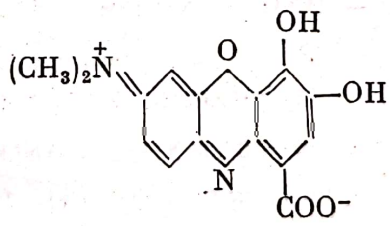


Acest compus poate fi extras cu benzen.

Reacția se execută astfel: la o picătură din soluția de cercetat se adaugă o picătură de $NaNO_2$ (sau de sulfat ceric) pentru a oxida Sb^{III} la Sb^{V}, apoi o picătură de hidroxilamină, pentru a reduce excesul de oxidant. Se adaugă o picătură de reactiv și, după cîteva secunde, 3—4 picături benzen, după care se agită.

Sensibilitatea reacției este 10^{-4} g.

— *Galocianina* (1,2 hidroxi-4-carboxi-7-dimetilaminooxazina) formează Sb-galocianina.



STANIUL Sn

Greutatea atomică 118,70.

Numărul de ordine 50, grupa a IV-a, perioada V.

Straturile de electroni: 2, 8, 18, 18, 4.

Valența: II, IV.

Raza ionilor: Sn^{2+} = 1,04 Å și Sn^{4+} = 0,74 Å.

Staniul face parte din grupa a IV-a a sistemului periodic, structura lui electronică imprimînd o serie de caractere elementului și ionilor săi.

[1] Eegriwe E. — *Z. anal. chem*, 1927, nr. 70, p. 400.

Staniul are o slabă tendință de ionizare; el este situat în seria tensiunilor electrochimice în apropiere de hidrogen, deasupra acestuia.

Deoarece potențialul normal al sistemului $Sn \rightleftarrows Sn^{2+} + 2e$ are o valoare negativă mică ($E_0 = -0{,}136$ v.), staniul este un metal greu atacabil de către acizi.

Dintre hidracizi, cel mai ușor reacționează HJ; HF îl dizolvă foarte greu, HCl diluat și rece acționează lent asupra staniului metalic:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Viteza reacției poate fi mărită, dacă se creează o pilă electrică locală cu ajutorul unui metal nobil (de exemplu o cantitate mică de argint); în aceste condiții, hidrogenul se degajă mai ușor la metalul nobil cu care vine în contact. De asemenea, dacă reacția este activată de un oxidant (de exemplu, $KMnO_4$) sau dacă se întrebuințează substanțe capabile să se combine cu hidrogenul (nitroderivați, aldehide), reacția decurge mai ușor.

Acidul clorhidric concentrat și cald atacă staniul cu ușurință.

Acidul sulfuric diluat și rece nu acționează vizibil asupra staniului, dar prin încălzire, reacția este înlesnită:

$$Sn + H_2SO_4 = SnSO_4 + H_2$$

Dacă se folosește acid sulfuric concentrat și fierbinte, staniul se dizolvă ușor, cu degajare de SO_2:

$$Sn + 4H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$

Acidul azotic acționează în mod diferit asupra staniului, în funcție de concentrație și temperatură. Astfel, acidul diluat și rece formează azotat stanos și azotat de amoniu. În reacția ce are loc, hidrogenul format nu se degajă, ci este consumat pentru reducerea HNO_3 la NH_3:

$$Sn + 2HNO_3 = Sn(NO_3)_2 + 2H$$

$$8H + HNO_3 = NH_3 + 3H_2O$$

Reducerea HNO_3 poate merge și pînă la hidroxilamină:

$$6H + HNO_3 = NH_2OH + 2H_2O$$

Acidul azotic concentrat ($d = 1{,}42$) formează azotat stanic, care la fierbere hidrolizează cu formare de SnO_2 hidratat, puțin solubil:

$$16HNO_3 + 3Sn = 3\,Sn(NO_3)_4 + 4NO + 8H_2O$$

$$Sn(NO_3)_4 + 3H_2O \rightleftarrows SnO_2 \cdot H_2O + 4HNO_3$$

Acidul azotic *fumans* este fără acțiune asupra staniului metalic (fenomen de pasivitate).

Acizii organici (oxalic, citric, tartric, malic etc.) reacționează ușor cu staniul formînd combinații complexe solubile.

Staniul se dizolvă și în hidroxizi alcalini, destul de greu și lent în cei diluați, mai ușor în cei concentrați și la cald, cu degajare de hidrogen:

$$Sn + 2KOH + 2H_2O = K_2[Sn(OH)_4] + H_2$$

Reacția decurge mai ușor în prezența unui oxidant.

Staniul formează doi oxizi: oxidul stanos SnO brun și oxidul stanic SnO_2 alb.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidul stanos este solubil, atît în acizi, cît și în hidroxizi.

Hidroxidul stanos $Sn(OH)_2$ este o substanță albă, greu solubilă; are caracter amfoter, comportîndu-se atît ca un acid slab față de baze tari, cît și ca o bază slabă față de acizi tari:

$$2HO^- + Sn^{2+} \rightleftarrows Sn(OH)_2 \equiv H_2SnO_2 \rightleftarrows H^+ + HSnO_2^-$$

După cercetări mai recente, prin dizolvarea $Sn(OH)_2$ în hidroxizi alcalini se formează staniți sub formă de complecși (staniții de formula $Me^I_2 SnO_2$ nu sînt stabili decît în stare solidă).

$$2HO^- + Sn^{2+} \rightleftarrows Sn(OH)_2 \equiv H_2SnO_2 + 2H_2O \rightleftarrows 2H^+ + [Sn(OH)_4]^-$$

Deci $Sn(OH)_2$ se comportă ca un anhidroacid, hidroxiacidul corespunzător (ipotetic) rezultînd din H_2SnO_2 prin adiția a două molecule de apă.[1]

Oxidul stanic este practic insolubil în acizi și hidroxizi alcalini. Prin topire cu hidroxizi alcalini se formează hidroxistanați:

$$SnO_2 + 2KOH + 2H_2O = K_2[Sn(OH)_6]$$

Prin acidularea soluției de hidroxistanat cu HCl în exces, se formează acidul clorostanic:

$$K_2[Sn(OH)_6] + 8HCl = 2KCl + H_2[SnCl_6] + 6H_2O$$

Acidul hexahidroxistanic, obținut prin ușoara acidulare a hidroxistanaților, este un precipitat alb, cu aspect de gel, solubil în acizi și hidroxizi alcalini.

Hidroxidul stanic $Sn(OH)_4$ rezultat din $H_2[Sn(OH)_6]$ prin deshidratare: $H_2[Sn(OH)_6] \xrightarrow{2H_2O} Sn(OH)_4$ se deshidratează la rîndul lui, trecînd în SnO_2.

Staniul formează două feluri de ioni: cationi (Sn^{2+} și Sn^{4+}) și anioni ($[Sn(OH)_3]^-$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$ sau după o formulare mai veche SnO_2^{2-}, respectiv SnO_3^{2-}).

Ionul Sn^{2+} are structura electronică periferică de 18 + 2 electroni; el este incolor. Acest ion are pe ultimul strat 2 electroni, care se comportă ca și cum ar fi înglobați în miezul atomului compus din nucleu și din electroni, așa încît structura lui electronică periferică este de 18 + 2.

Ionul Sn^{2+} hidrolizează puternic, comportîndu-se ca un acid tare:

$$Sn^{2+} + HOH^+ \rightleftarrows SnOH^+ + H^+$$

De aceea, pentru a se evita formarea de precipitate în soluțiile sărurilor de staniu, este necesar să se adauge un acid, care deplasează echilibrul de la dreapta spre stînga.

În realitate, hidroliza este mai complicată prin participarea oxigenului din aer, parte din ionii Sn^{II} fiind oxidați la Sn^{IV}:

$$3Sn^{2+} + H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 = 2Sn(OH)^+ + Sn^{4+}$$

Ionul Sn^{4+} hidrolizează mai puternic decît ionul Sn^{2+}, considerîndu-se că nu poate exista decît în mediu puternic acid:

$$Sn^{4+} + (x + 2)\, H_2O \rightleftarrows SnO_2 \cdot xH_2O + 4H^+$$

De fapt ionul Sn^{4+} în soluție puternic acidă există sub formă de complex.

[1] Pentru staniți se dă și formula: $Me^I [Sn(OH)_3]$.

Considerînd că în soluție acidă (de exemplu, în soluție de HCl) există numai ionul $[SnCl_6]^{2-}$, hidroliza capătă următorul aspect:

$$H_2[SnCl_6] + 6H_2O \rightleftarrows H_2[Sn(OH)_6] + 6HCl,$$

iar $H_2[Sn(OH)_6]$, fiind nestabil, pierde treptat apa depunînd un precipitat alb de oxid hidratat (gel).

Ionul Sn^{4+} are o tendință mai mare decît ionul Sn^{2+} de a forma complecși stabili. În complecșii săi stabili (oxalici, tartrici, fluorhidrici etc.), ionul Sn^{4+} are numărul de coordinație 6.

Staniul bivalent este un reducător puternic, mai ales în mediu alcalin:

$$[Sn(OH_4)^{2-} + 2HO^- \rightleftarrows [Sn(OH)_6]^{2-} + 2\,e \quad \text{cu } E_0 = -0{,}96 \text{ v.}$$

Ionul Sn^{4+} nu posedă practic caracter oxidant.

Tabelul XII

Solubilitatea și P_S ai unor produși greu solubili ai staniului

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$Sn(OH)_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-26}$
$Sn(OH)_4$	$2{,}0 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-56}$
SnS	$8{,}9 \cdot 10^{-15}$	$8 \cdot 10^{-29}$

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile staniului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Combinațiile staniului încălzite pe cărbune cu carbonat de sodiu (se preferă carbonatul în amestec cu cianuri alcaline) formează o granulă metalică albă, care la cald este strălucitoare, iar la rece se acoperă cu un strat alb de oxid.

Granula de staniu nu se dizolvă în HNO_3 la rece (deosebire de Ag și Pb); se dizolvă în HCl concentrat la cald.

— Combinațiile staniului bivalent fac să vireze culoarea albastră a unei perle de cupru (obținută cu o cantitate mică de sare de cupru) în roșie-rubinie, prin simpla atingere a combinației stanoase cu această perlă, urmată de încălzire în flacăra reducătoare.

— Combinațiile insolubile ale staniului (de exemplu SnO_2) pot fi dezagregate fie prin topire cu o cianură alcalină:

$$SnO_2 + 2\,KCN = Sn + 2\,KCNO$$

fie prin topire cu un hidroxid alcalin sau carbonat alcalin și sulf:

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9\,S = 3SO_2 + 2Na_2SnS_3 + 2CO_2$$

IONUL Sn^{2+}

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură stanoasă acidulată.

1. *Hidrogenul sulfurat* formează cu ionul Sn^{2+} un precipitat de SnS de culoare brună:

$$Sn^{2+} + S^{2-} = SnS$$

Precipitarea se face în mediu cu pH $\sim$ 0. Precipitatul este solubil în HCl concentrat.

Sulfura stanoasă are un slab caracter de sulfanhidridă (tiostaniți corespunzători nu se cunosc). De aceea SnS este practic insolubilă în hidroxid de amoniu, carbonat de amoniu, care creează în soluție un mediu slab bazic — pH $\sim$ 9 — (deosebire de As_2S_3).

Scanned with OKEN Scanner

De asemenea, ea este practic insolubilă în sulfura de amoniu incoloră (deosebire de As și Sb), dar se dizolvă în sulfura galbenă de amoniu, cînd SnS este oxidată la sulfură stanică, care se dizolvă în sulfura de amoniu:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = SnS_2 + (NH_4)_2S$$

$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

Tiosarea nu este stabilă în mediu acid; se reprecipită sulfura stanică de culoare galbenă:

$$NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S$$

Sulfura stanoasă se dizolvă în hidroxizi alcalini; în prezența oxidanților se formează un amestec de tiostanat și stanat alcalin:

$$3SnS + 6KOH + 3O + 3H_2O = K_2SnS_3 + 2K_2[Sn(OH)_6]$$

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Sn^{2+} un precipitat alb gelatinos de $Sn(OH)_2$:

$$Sn^{2+} + 2\,HO^- = Sn(OH)_2$$

Hidroxidul stanos are caracter amfoter, fiind solubil, atît în acizi minerali, cît și în hidroxizi alcalini cu formare de staniți:

$$Sn(OH)_2 + 2H^+ = Sn^{2+} + 2H_2O$$
$$Sn(OH)_2 + HO^- = [Sn(OH)_3]^-$$
$$Sn(OH)_2 + 2\,HO^- = [Sn(OH)_4]^{2-}$$

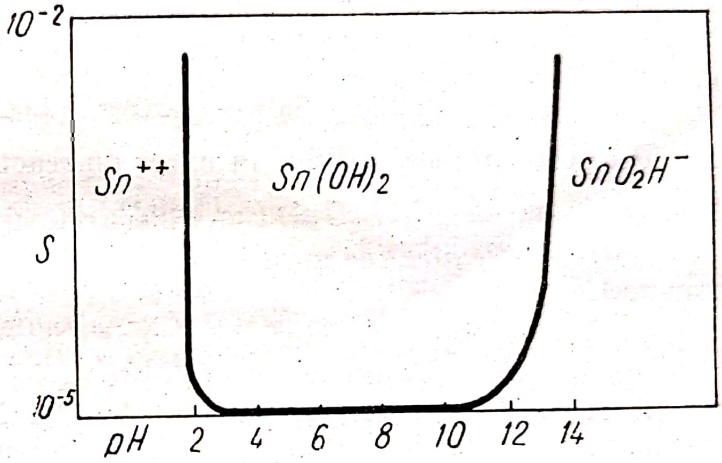


Fig. 43. — Solubilitatea hidroxidului stanos în funcție de pH.

Hidroxidul stanos precipită la pH ~ 1,7 (soluție 0,01 m) și se dizolvă la un pH ~ 13.

Staniții sînt stabili numai în prezența hidroxizilor alcalini în mic exces; totuși cu timpul se precipită SnO de culoare brună sau neagră.

$$K[Sn(OH)_3] = SnO + KOH + H_2O$$

Depunerea SnO este accelerată prin încălzire.

În prezență de hidroxizi alcalini în mare exces are loc și un fenomen de dismutație, cu formare de hidroxistanați și staniu metalic care se depune:

$$2[Sn(OH)_3]^- = Sn + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

De această reacție trebuie să se țină seama atunci cînd se lucrează cu o soluție de stanit ca reducător (de exemplu la reducerea sărurilor de bismut). De aceea o reacție de acest fel se face la rece și în prezență de hidroxid alcalin în mic exces.

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Sn^{2+} un precipitat alb gelatinos de hidroxid stanos, practic insolubil în exces de reactiv:

$$Sn^{2+} + 2\,NH_4OH = Sn(OH)_2 + 2\,NH_4^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece domeniul de existență a hidroxidului stanos este cuprins între pH 2,5 și 10,5, el este practic insolubil în exces de reactiv, hidroxidul de amoniu împreună cu sarea de amoniu rezultată din reacție creînd un mediu cu pH $\sim$ 9 (mediu tamponat).

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Sn^{2+} hidroxidul stanos, de culoare albă, gelatinos, solubil în exces mare de reactiv:

$$Sn^{2+} + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_2 + CO_2$$

$$2Sn(OH)_2 + CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2[Sn(OH)_3]^- + CO_2$$

Precipitarea $Sn(OH)_2$ nu are loc în prezența tartraților, din cauză că se formează combinații solubile foarte puțin disociate.

5. *Sărurile stanoase hidrolizează*, formînd săruri bazice de culoare albă:

$$Sn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons SnOH^+ + H^+$$

6. *Oxalatul de amoniu* formează cu ionul Sn^{2+} un precipitat alb cristalin de oxalat stanos:

$$Sn^{2+} + (COO)_2^{2-} = SnC_2O_4$$

Precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea complexului:

$$[Sn(C_2O_4)_2]^{2-}$$

7. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Sn^{2+} un precipitat alb de cianură stanoasă:

$$Sn^{2+} + 2CN^- = Sn(CN)_2$$

Precipitatul este practic insolubil în exces de reactiv.

8. *Metalele puternic reducătoare* (Zn, Al, Mg etc.) reduc ionul Sn^{2+} la staniu metalic, spongios, de culoare cenușie-neagră:

$$Sn^{2+} + Zn = Sn + Zn^{2+}$$

Fierul metalic nu deplasează staniul metalic din combinații (deosebire de stibiu).

9. *Staniul bivalent este un reducător puternic*, mai ales în mediu alcalin ($E_0 = -0{,}96$ v).

a) Astfel, el *reduce sărurile de bismut*, în mediu alcalin, la bismut metalic (reacție foarte sensibilă pentru bismut):

$$2\ Bi(OH)_3 + 3[Sn(OH)_4]^{2-} = 2\ Bi + 3[Sn(OH)_6]^{2-}$$

b) *Clorura mercurică* reacționează cu sărurile stanoase, în soluții acidulate cu HCl, formînd la început un precipitat alb de calomel, care apoi devine cenușiu, în urma reducerii sării mercuroase la mercur metalic:

$$2\ HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2\ Hg + SnCl_4$$

Formarea Hg metalic are loc în prezența unui exces de $SnCl_2$.

c) *Sărurile ferice* sînt reduse la săruri feroase:

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} = Sn^{4+} + 2\ Fe^{2+}$$

d) *Fosfomolibdatul de amoniu* este redus de clorura stanoasă la albastru de molibden ($MoO_2.(MoO_4)_3$) (deosebire de Sb^{3+} care acționează numai asupra acidului fosfomolibdic, nu și asupra sărurilor lui).

Scanned with OKEN Scanner

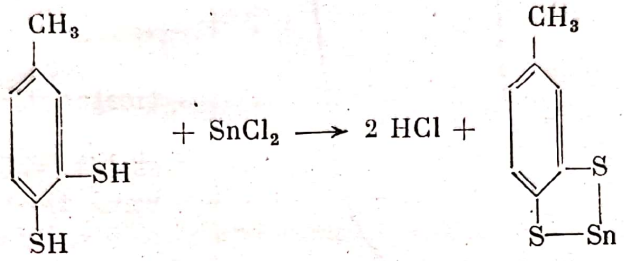
e) Sărurile stanoase pot fi oxidate de diferiți oxidanți, ca de exemplu bicromații alcalini, iodații alcalini, bromații alcalini, sărurile aurice, HNO_3 concentrat etc.):

$$3\,Sn^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ = 3\,Sn^{4+} + 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$$

$$5\,Sn^{2+} + 2\,BrO_3^- + 30\,Cl^- + 22\,H^+ = 5H_2[SnCl_6] + Br_2 + 6H_2O$$

Reactivi organici

— *Ditiolul* (1-metil mercapto-3, 4-benzen) formează cu ionul Sn^{2+} în mediu puternic acidulat cu HCl, un precipitat roșu; reacția probabilă este:



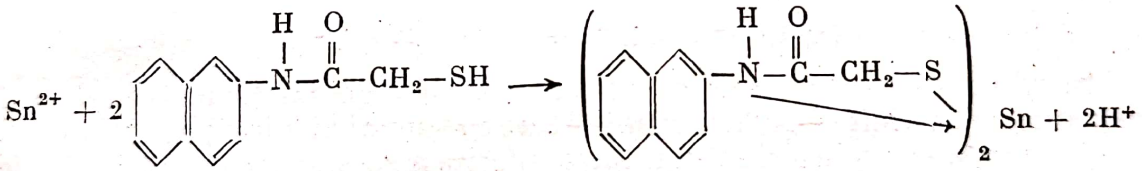
Ditiolul este un reactiv specific al ionului Sn^{2+}.

— *Cacotelina* (hidrat de nitrobrucichinonă) $C_{21}H_{21}O_7N_3$ dă cu ionul Sn^{2+} o colorație violetă, datorită unui produs format prin reducere.

Reacția este împiedicată de prezența reducătorilor (SO_3^{2-}, NO_2^-), etc. precum și a ionilor Co^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, V^{5+}.

— *Verdele de diazină*, în soluție clorhidrică, este redus de ionul Sn^{2+}, colorîndu-se în roșu.

— *Tionalida* formează cu ionul Sn^{2+}, în soluție acidă, un precipitat de culoare albă. Se formează o combinație complexă.



IONUL Sn^{4+}

Se folosește o soluție de clorură stanică acidulată cu acid clorhidric $H_2[SnCl_6]$.

1. *Sărurile stanice hidrolizează* puternic:

$$H_2[SnCl_6] + 4\,H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)_4 + 6\,HCl$$

Hidroxidul stanic rămîne în soluție sub formă coloidală. Reacția de hidroliză este limitată, deoarece din reacție rezultă acidul clorhidric, acid tare. Formarea hidroxidului stanic este favorizată la încălzire.

Hidroliza azotatului și sulfatului este mai accentuată decît a clorurii.

2. *Hidrogenul sulfurat* formează în soluțiile acide ale sărurilor stanice (pH $\sim$ 0,5) un precipitat galben de sulfură stanică, solubilă în HCl 6 n:

$$[SnCl_6]^{2-} + 2\,H_2S \rightleftharpoons SnS_2 + 6\,Cl^- + 4\,H^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece sulfura stanică are un pronunțat caracter de sulfanhidridă, ea se dizolvă în hidroxizi alcalini, hidroxid de amoniu conc. cu formare de tiostanat și hidroxistanat:

$$3\ SnS_2 + 6\ HO^- = 2\ SnS_3^{2-} + [Sn(OH)_6]^{2-}$$

Sulfura stanică este aproape insolubilă în carbonat de amoniu (stanații se formează la un pH > 10). Ea este solubilă în monosulfuri alcaline și de amoniu (deosebire de SnS), precum și în polisulfuri:

$$SnS_2 + S^{2-} = SnS_3^{2-}$$

Se dă ca probabilă formarea unui amestec de tiostanați: SnS_3^{2-} și SnS_4^{4-}.

Acidul tiostanic nu este stabil și prin acidularea unui tiostanat se reprecipită sulfura stanică:

$$SnS_3^{2-} + 2\ H^+ = SnS_2 + H_2S$$

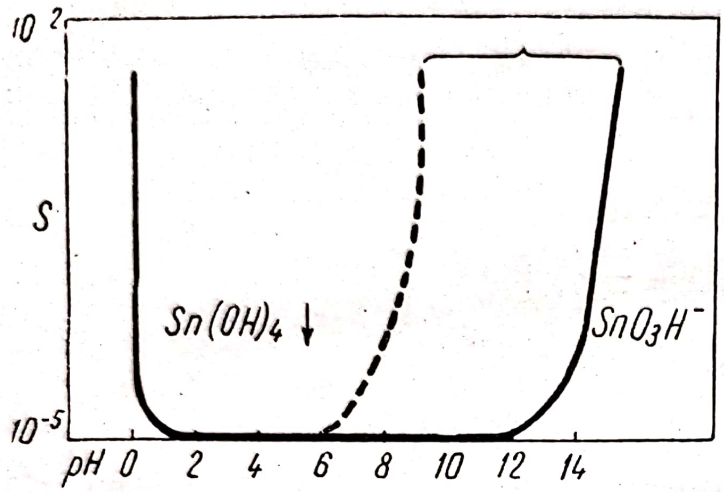


Fig. 44. — Solubilitatea hidroxidului stanic în funcție de pH.

Tiostanații sînt stabili la un pH > 10. Așa se explică descompunerea lor chiar de către CO_2, cu depunerea sulfurii stanice de culoare galbenă.

Sulfurile alcaline și de amoniu formează cu sărurile stanice un precipitat galben de sulfură stanică, care se dizolvă în exces de reactiv.

3. *Hidroxizii alcalini* formează cu sărurile stanice un precipitat alb, gelatinos, de hidroxid stanic:

$$[Sn(Cl_6]^{2-} + 4\ HO^- = Sn(OH)_4 + 6\ Cl^-$$

Se admite că se formează un gel care conține o anumită cantitate de apă (compoziție nedefinită — gel ireversibil — care cu timpul pierde o parte din apă). În felul acesta se explică și solubilitatea diferită a acestui precipitat; ea scade o dată cu îmbătrînirea gelului. (Hidroxidul stanic proaspăt preparat se dizolvă în soluții cu pH ~ 9.)

Gelul de hidroxid stanic este solubil în acizi și în hidroxizi alcalini:

$$Sn(OH)_4 + 6\ HCl = H_2[SnCl_6] + 4\ H_2O$$

$$Sn(OH)_4 + 2\ NaOH = Na_2[Sn(OH)_6]$$

$$2\ H^+ + [Sn(OH)_6]^{2-} \rightleftarrows H_2[Sn(OH)_6] \equiv H_2O + H_4SnO_4 \equiv Sn(OH)_4 \rightleftarrows Sn^{4+} + 4\ HO^-$$

Gelul proaspăt de hidroxid de staniu se dizolvă și în hidroxid de amoniu, în prezența sărurilor de amoniu.

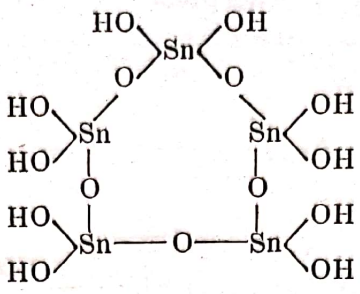
După o formulare mai veche, la tratarea sărurilor stanice cu hidroxizi alcalini s-ar forma acidul α-stanic (ortostanic) $Sn(OH)_4$:

$$Sn^{4+} + 4\ HO^- = Sn(OH)_4$$

Prin ședere îndelungată în contact cu soluția în care s-a format sau mai ușor prin încălzire, acidul α-stanic trece în acid stanic (metastanic), H_2SnO_3, care, spre deosebire de primul, este greu solubil în acizi.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul α-stanic are tendința de a se autocondensa cu formarea acidului β-stanic $(H_2SnO_3)_5$, care este insolubil chiar în acid azotic concentrat. După Treadwell, acest acid ar avea formula de constituție:



Acest acid formează cu acidul clorhidric o diclorură $Sn_5O_5Cl_2(OH)_8$ solubilă în apă, insolubilă în acid clorhidric.

În realitate, acidul α-stanic nu este altceva decît SnO_2 hidratat. (Prin pierderea întregii cantități de apă rezultă SnO_2, insolubil atît în acizi, cît și în hidroxizi.)

O proprietate importantă pentru chimia analitică a acidului α-stanic este că proaspăt preparat poate adsorbi acid fosforic. Pentru ca H_3PO_4 să se absoarbă cantitativ, se cere un exces de acid α-stanic (1 p H_3PO_4 la 10—13 p atomi de staniu), reacția executîndu-se în mediu azotic.

4. *Hidroxidul de amoniu* formează cu sărurile stanice un precipitat alb gelatinos de hidroxid stanic, solubil în exces de reactiv:

$$[SnCl_6]^{2-} + 4\ NH_4OH = Sn(OH)_4 + 6\ Cl^- + 4\ NH_4^+$$

5. *Carbonații alcalini și de amoniu* dau aceleași precipitate ca și hidroxizii respectivi.

6. *Zincul metalic* reduce sărurile stanice la staniu metalic:

$$[SnCl_6]^{2-} + 2\ Zn = Sn + 2\ Zn^{2+} + 6\ Cl^-$$

Acțiunea reducătoare a fierului se oprește la săruri stanoase (deosebire de Sb și As):

$$[SnCl_6]^{2-} + Fe = Sn^{2+} + Fe^{2+} + 6\ Cl^-$$

7. *Hidrogenul „născînd"* formează cu sărurile stanice hidrura stanică:

$$[SnCl_6]^{2-} + 4\ H = SnH_4 + 6\ Cl^-$$

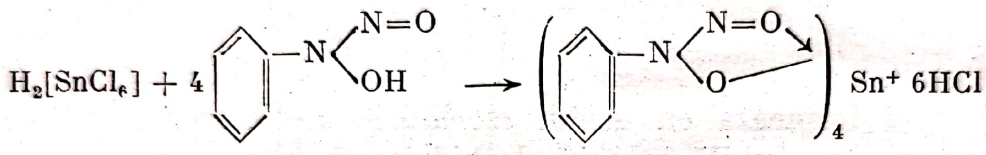
Reacția se execută astfel: într-o capsulă de porțelan se pune acid clorhidric concentrat și cîteva granule de zinc, apoi se toarnă soluția de cercetat. După puțin timp de contact, soluția trecută într-o capsulă curată și rece se încălzește la flacăra unui bec (se recomandă ca această reacție să se execute cu toată atenția, deoarece SnH_4 este foarte toxică).

Scanned with OKEN Scanner

Hidrura de staniu se descompune la 150° sau în prezența urmelor de staniu metalic, observîndu-se la suprafața lichidului din eprubetă scîntei albastre-deschise.

Sărurile stanice formează complecși solubili cu acidul tartric, acidul oxalic (deosebire de Sb, As), din care nu mai poate fi precipitat Sn^{IV} de către reactivii săi obișnuiți. De asemenea, formează complecși cu HF și H_3PO_4 (deosebire de Sb^{3+}, Sn^{2+}).

Reactivi organici. *Cupferona* formează cu sărurile stanice, în soluții acidulate cu acid clorhidric, un precipitat greu solubil de cupferonat de staniu:



GRUPA SULFURII DE AMONIU

GRUPA A III-A ANALITICĂ

Din această grupă fac parte cationii care au stratul periferic cu 2 electroni, 8 electroni, 18 electroni incomplet și în mod excepțional 18 electroni (ionul Zn^{2+}, care ocupă o poziție intermediară între grupa a II-a și a III-a analitică).

Cei mai des întîlniți în analiză sînt:

Al^{3+} : 2, 8

Cr^{3+} : 2, 8, 11

Zn^{2+} : 2, 8, 18

Fe^{2+} : 2, 8, 14

Fe^{3+} : 2, 8, 13

Mn^{2+} : 2, 8, 13

Ni^{2+} : 2, 8, 16

Co^{2+} : 2, 8, 15

Tot din această grupă fac parte ionii: Be^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} (și toate lantanidele), Hf^{4+}, Ac^{3+} (și actinidele), TaO_2^+, NbO_2^+.

În funcție de structura lor electronică, acești cationi se împart în două subgrupe: a aluminiului și a manganului.

— Subgrupa aluminiului este formată din ionii Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+}, Ti^{4+}, Y^{3+}, Sc^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+} Hf^{4+}, Nb^{V}, Ta^{V}, care au stratul periferic cu 2 electroni, 8 electroni sau un număr apropiat de 8 (ionul Cr^{3+}, care face de fapt trecerea de la subgrupa aluminiului la subgrupa manganului).

Acești cationi nu formează sulfuri greu solubile, sulfurile respective hidrolizînd total chiar în momentul formării. La tratarea acestor cationi cu sulfură de amoniu se formează hidroxizii respectivi.

— Subgrupa manganului este formată din ionii Mn^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+} etc., care au stratul periferic cu 18 electroni incomplet sau cu 18 electroni. Acești cationi formează sulfuri greu solubile în apă, ușor solubile în acizi (ionul Zn^{2+}, cu o structură asemănătoare cationilor din grupa a II-a analitică, face de fapt trecerea între grupa a II-a și a III-a).

Această subgrupă se mai împarte în:

— subgrupa cationilor, ale căror sulfuri sînt greu solubile în acizi diluaţi (Co^{2+}, Ni^{2+});

— subgrupa cationilor, ale căror sulfuri sînt solubile în acizi diluaţi (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+});

Cationii grupei a III-a analitice se mai pot împărţi după însuşirile hidroxizilor lor în:

— subgrupa aluminiului cu cationi ai căror hidroxizi au caracter amfoter (Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+});

— subgrupa fierului cu cationi ai căror hidroxizi au caracter bazic (Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}). Ionul Fe^{3+} face trecerea între cele două subgrupe.

Reactivul grupei a III-a analitice este sulfura de amoniu, în mediu de hidroxid de amoniu şi clorură de amoniu. Cationii grupei sînt precipitaţi de ionul S^{2-} sub formă de sulfuri, afară de Al^{3+} şi Cr^{3+} care precipită sub formă de hidroxizi; pH optim pentru precipitarea completă a hidroxizilor şi sulfurilor este 8—9.

Sulfura de amoniu, fiind sarea unui acid slab şi volatil, cu o bază slabă şi volatilă, hidrolizează puternic:

$$(NH_4)_2S + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + NH_4HS$$

$$NH_4HS + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

Din această cauză, soluţia conţine ioni HO^-, HS^- (în cea mai mare parte) şi ioni S^{2-} (într-o proporţie mică). De exemplu, într-o soluţie 0,1 m de sulfură de amoniu, concentraţia ionilor $S^{2-} = 2 \cdot 10^{-7}$, a ionilor $HO^- = 2 \cdot 10^{-5}$ şi a ionilor $HS^- = 9{,}9 \cdot 10^{-2}$. Soluţia de sulfură de amoniu are pH = 9,3.

Deoarece din hidroliza $(NH_4)_2S$ rezultă ioni HS^- care ar forma sulfuri solubile cu ionii grupei a III-a, precipitarea se face în prezenţa hidroxidului de amoniu, care retrogradează disocierea hidrolitică a sulfurii de amoniu şi face astfel să crească numărul de ioni S^{2-}. În felul acesta, se asigură o concentraţie suficientă de ioni precipitanţi în mediul de reacţie:

$$NH_4HS + NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_2S + H_2O$$

Dar prin adaosul de hidroxid de amoniu pH al soluţiei creşte şi, în aceste condiţii, la grupa a III-a ar putea să precipite şi cationul Mg^{2+} sub formă de hidroxid. De aceea, precipitarea cationilor din această grupă se face în prezenţa clorurii de amoniu, care retrogradează disocierea hidroxidului de amoniu, micşorînd concentraţia ionilor HO^-; valoarea pH scade şi se împiedică astfel precipitarea hidroxidului de magneziu (hidroxidul de magneziu începe să precipite la pH 9,4 şi precipitarea este completă la pH 10,9).

După adăugarea hidroxidului de amoniu, sulfurii de amoniu şi clorurii de amoniu, soluţia are pH $\sim$ 8.

Totodată, clorura de amoniu împiedică precipitarea la grupa a III-a analitică a cationilor grupei a IV-a analitice de către carbonatul de amoniu, care se formează prin absorbţia bioxidului de carbon din aer de către hidroxidul de amoniu. Clorura de amoniu are şi proprietatea de a gelifica coloizii (îndeosebi hidroxizii de aluminiu şi crom, sulfura de nichel etc.), fiind un electrolit tare.

Scanned with OKEN Scanner

Ionii din grupa a III-a sînt polarizanți mai slabi decît cei din grupa a II-a și ei înșiși se polarizează mai puțin. Acțiunea polarizantă este cu atît mai slabă, cu cît straturile periferice au un număr mai mic de electroni, sau ele se apropie mai mult de structura gazelor inerte.

De aci și numărul compușilor greu solubili în apă, care este mai mic în subgrupa aluminiului, mai mare în subgrupa manganului.

Cationii din subgrupa aluminiului formează complecși puțin stabili.

Cationii din subgrupa manganului au o tendință mai pronunțată de a forma combinații complexe stabile, în care cationul are numărul de coordinație 4 sau 6.

În legătură cu această structură electronică este și solubilitatea hidroxizilor. Hidroxizii cationilor din subgrupa manganului au o solubilitate mai mare ($\sim 10^{-6}$ moli/l), pe cînd cei din subgrupa aluminiului au o solubilitate mai mică ($\sim 10^{-9}$ moli/l). De aci și pH de formare, care, pentru cei din subgrupa manganului, este mai mare, iar pentru cei din subgrupa aluminiului este mai mic.

ALUMINIUL Al

Greutatea atomică 26,97.
Numărul de ordine 13, grupa a III-a, perioada a III-a.
Structurile de electroni: 2, 8, 3.
Valența: III.
Raza ionului Al^{3+} = 0,57 Å.

Aluminiul formează un singur ion, Al^{3+}, incolor. Acest ion are structura electronică a unui gaz inert, ultimul strat fiind format din 8 electroni. Din această structură rezultă o serie de proprietăți:

Este un polarizant slab și el însuși se polarizează (deformează) puțin (coeficientul de polarizație = 0,065).

În săruri și în soluțiile lor apoase, ionul Al^{3+} se găsește hidratat: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; pentru simplificare, el este reprezentat în text sub formă de Al^{3+}.

Hidroliza sărurilor de aluminiu arată că ionul de aluminiu se comportă ca un acid slab (comparabil cu acidul acetic):

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_5HO]^{2+} + H^+$$
$$K_a = 1 \cdot 10^{-5}$$

Prin hidroliză mai înaintată se poate forma chiar hidroxidul de aluminiu:

$$[Al(H_2O)_5HO]^{2+} \rightleftarrows [Al(H_2O)_4(HO)_2]^+ + H^+$$
$$[Al(H_2O)_4(HO)_2]^+ \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+ + 3\,H_2O$$

Hidroxidul de aluminiu are caracter amfoter, formînd săruri atît cu acizii (acestea conțin ionul Al^{3+}), cît și cu hidroxizii alcalini (aluminați, care conțin ionul $[Al(OH)_4]^-$):

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ = Al^{3+} + 3\,H_2O$$
$$Al(OH)_3 + HO^- = [Al(OH)_4]^- \quad ^1$$

[1] Pentru aluminați se dau și formulele AlO_2^- (metaaluminat) și AlO_3^{3-} (ortoaluminat).

Scanned with OKEN Scanner

Cationul de aluminiu are o slabă tendință de a forma compuși greu solubili. Dintre cei mai greu solubili sînt hidroxidul, fosfatul, oxinatul etc.

Tendința de a forma combinații complexe este de asemenea slabă; complecșii aluminiului, cu număr de coordinație 6 sau 4, au o stabilitate relativ mică.

Provenind de la un metal puternic reducător ($E_o = -1{,}66$ v.), ionul Al^{3+} este un oxidant foarte slab, această acțiune manifestîndu-se numai față de reducători foarte energici.

Tabelul XIII

Solubilitatea și produsul de solubilitate a cîtorva compuși ai aluminiului

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_s
$Al(OH)_3$	$2{,}9 \cdot 10^{-9}$	$1{,}9 \cdot 10^{-33}$
$AlPO_4$	$7{,}6 \cdot 10^{-10}$	$6{,}8 \cdot 10^{-19}$

IONUL Al^{3+}

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile aluminiului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz, acestea nefiind volatile.

— Prin calcinare pe cărbune lasă un reziduu fix de oxid de aluminiu; la fel, prin calcinare, pe cărbune în amestec cu un carbonat alcalin se formează o masă albă, strălucitoare, infuzibilă (oxidul de aluminiu este greu redus de cărbune).

Oxidul de aluminiu ca atare sau obținut prin descompunerea termică a combinațiilor aluminiului, umezit cu cîteva picături dintr-o soluție de azotat de cobalt și apoi calcinat, formează o masă albastră, infuzibilă, de metaaluminat de cobalt (*albastrul Thénard*):

$$Al_2O_3 + CoO \longrightarrow \begin{matrix} O = Al - O \\ \\ O = Al - O \end{matrix} \!\!> Co$$

Reacția se poate executa astfel: se precipită hidroxidul de aluminiu cu NH_4OH, se filtrează, se usucă filtrul cu precipitat, se umectează cu cîteva picături soluție de azotat de cobalt și se calcinează puternic în flacăra oxidantă. Nu se adaugă multă sare de cobalt, deoarece oxidul de cobalt ce s-ar forma, de culoare neagră, ar ascunde culoarea albastră a metaaluminatului de cobalt.

Această reacție este împiedicată de prezența cationilor care dau oxizi ficși, colorați. De aceea, ea se execută după separarea aluminiului de ceilalți cationi din grupă.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură sau sulfat de aluminiu.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Al^{3+} un precipitat alb, gelatinos, de hidroxid de aluminiu:

$$2\,Al^{3+} + 3\,S^{2-} + 6\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S$$

Precipitarea hidroxidului de aluminiu cu reactivul grupei a III-a analitice se explică prin faptul că sulfura de aluminiu hidrolizează imediat și complet, ca orice sare a unui acid slab și volatil cu o bază slabă și greu solubilă.

De altfel, sulfura de aluminiu nu se poate obține decît pe cale uscată, prin acțiunea directă a sulfului aspra aluminiului metalic.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul de hidroxid de aluminiu este practic insolubil în exces de reactiv.

Dacă se întrebuinţează ca reactiv de precipitare o sulfură alcalină, se formează de asemenea hidroxidul de aluminiu (aceeaşi explicaţie), dar în acest caz precipitatul este solubil în exces de reactiv. Alcalinitatea mare a sulfurilor alcaline (pH > 11) determină transformarea hidroxidului în hidroxialuminat.

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaHS$$
$$Al(OH)_3 + NaOH \rightleftarrows Na[Al(OH)_4]$$
$$Al(OH)_3 + Na_2S + H_2O \rightleftarrows Na[Al(OH)_4] + NaHS$$

Precipitarea hidroxidului de aluminiu, atît cu reactivul de grupă, cît şi cu sulfurile alcaline, nu are loc în mediu acid (pH < 4). Deci, hidrogenul sulfurat nu poate precipita cationul Al^{3+}.

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Al^{3+} un precipitat alb, gelatinos, de hidroxid de aluminiu:

$$Al^{3+} + 3\ HO^- = Al(OH)_3$$

Precipitatul proaspăt preparat este solubil atît în acizi, cît şi în hidroxizi alcalini. Hidroxidul de aluminiu, fiind un amfolit, se disociază după două tipuri:

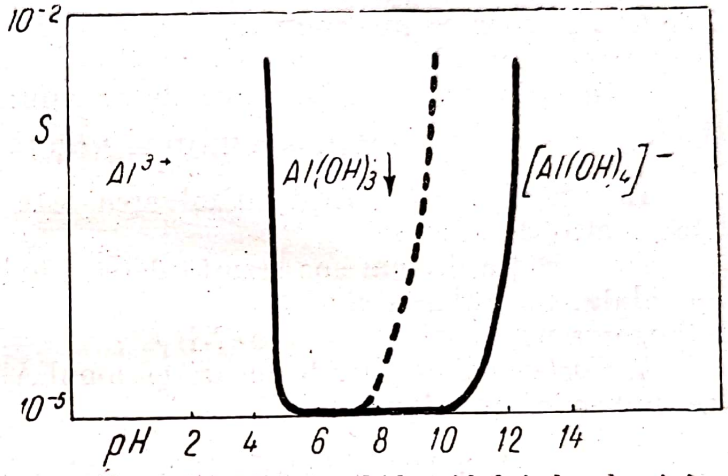


Fig. 45. — Solubilitatea hidroxidului de aluminiu în funcţie de pH.

$$Al^{3+} + 3\ HO^- \rightleftarrows Al(OH)_3 \equiv H_3AlO_3 + H_2O \rightleftarrows H^+ + [Al(OH)_4]^-$$

Echilibrele de mai sus se deplasează spre stînga în prezenţa unui exces de ioni H^+ şi spre dreapta în prezenţa unui exces de ioni HO^-. De aceea, în mediu acid predomină ionii Al^{3+}, iar în mediu alcalin anionii $[Al(OH)_4]^-$ ai hidroxialuminatului.

Hidroxidul de aluminiu are domeniul de existenţă între pH 4,1 şi 11,9; dizolvarea începe la pH $\sim$ 10.

Aluminaţii sînt stabili în soluţii cu pH > 11; dacă pH scade sub această valoare, ei încep să hidrolizeze:

$$Na[Al(OH)_4] + HOH \rightleftarrows H[Al(OH)_4] + NaOH$$

Adăugarea unui acid, chiar slab, micşorează valoarea pH şi, ca urmare, hidroliza creşte. Dacă acidul adăugat este în cantitate suficientă, se poate obţine precipitarea cantitativă a aluminatului sub formă de $Al(OH)_3$:

$$[Al(OH)_4]^- + H^+ \longrightarrow Al(OH)_3 + H_2O$$

un exces de acid duce la dizolvarea hidroxidului format:

$$Al(OH)_3 + 3\ H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3\ H_2O$$

Clorura de amoniu, care poate fi considerată ca un acid slab, din cauza hidrolizei, descompune la fierbere aluminatul:

$$[Al(OH)_4]^- + NH_4^+ \longrightarrow Al(OH)_3 + NH_3 + H_2O$$

Hidroxidul de aluminiu este solubil în soluțiile sărurilor alcaline ale acizilor organici (de exemplu: tartrați, malați, citrați), formînd combinații complexe solubile, din care Al^{3+} nu mai poate fi precipitat de către reactivii săi obișnuiți.

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Al^{3+} un precipitat alb, gelatinos, de hidroxid de aluminiu:

$$Al^{3+} + 3\ HO^- = Al(OH)_3$$

$Al(OH)_3$ este practic insolubil în exces de reactiv [deosebire de $Zn(OH)_2$], deoarece în condițiile obișnuite de lucru nu se creează pH optim de dizolvare, ca urmare a formării unui amestec tampon din sarea de amoniu rezultată din reacție și hidroxidul de amoniu:

$$AlCl_3 + NH_4OH = NH_4Cl + Al(OH)_3$$

În amoniac concentrat, dizolvarea este numai parțială, formîndu-se aluminatul de amoniu.

Din reacția de mai sus rezultă deseori hidroxidul de aluminiu în formă coloidală. Coagularea coloidului se poate obține fie prin încălzire, fie prin adăugarea unei sări de amoniu (NH_4Cl).

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Al^{3+} un precipitat alb gelatinos de hidroxid de aluminiu:

$$2\ Al^{3+} + 3\ CO_3^{2-} + 3\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Al(OH)_3 + 3\ CO_2$$

Nu se formează carbonatul de aluminiu cum ar fi de așteptat; $Al_2(CO_3)_3$ nu poate exista în soluție, din cauză că hidrolizează imediat și complet (sare a unui acid foarte slab și volatil cu o bază foarte slabă și practic insolubilă).

Carbonații alcalini adăugați în exces dizolvă precipitatul de $Al(OH)_3$:

$$CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$$

$$Al(OH)_3 + HO^- \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-$$

Carbonatul de amoniu are aceeași comportare față de sărurile de aluminiu, dar precipitatul de hidroxid de aluminiu nu se dizolvă în exces de reactiv.

Carbonatul de bariu, în suspensie apoasă, dă aceeași reacție.

5. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Al^{3+} un precipitat alb, gelatinos, de fosfat de aluminiu:

$$Al^{3+} + 2\ HPO_4^{2-} \rightleftharpoons AlPO_4 + H_2PO_4^-$$

Precipitarea este incompletă din cauză că se formează amestecul tampon $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, care menține pH al soluției sub valoarea celui corespunzător precipitării totale.

Fosfatul de aluminiu (unul din produșii cei mai greu solubili ai aluminiului) este solubil în acizi minerali, greu solubil în acid acetic (deosebire de fosfații metalelor bivalente Mg, Ca, Sr, Ba etc.).

Scanned with OKEN Scanner

Este solubil de asemenea în hidroxizi alcalini cu formare de hidroxi-aluminați:

$$AlPO_4 + 4\ HO^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^- + PO_4^{3-}$$

În prezența acidului citric, fosfații alcalini nu precipită ionul Al^{3+}.

6. *Acetații alcalini* formează cu ionul Al^{3+} un complex solubil:

$$3\ AlCl_3 + 9\ CH_3COONa + 2\ H_2O = \left[Al_3 \begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3COO)_6\end{matrix}\right] CH_3COO + 9\ NaCl + 2\ CH_3COOH$$

Prin încălzire la fierbere, acest complex hidrolizează, depunînd un precipitat alb voluminos de acetat bazic:

$$\left[Al_3 \begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3COO)_6\end{matrix}\right] CH_3COO + 4\ H_2O \rightleftarrows 3\ Al\begin{matrix}OH\\-OH\\OOCCH_3\end{matrix} + 4\ CH_3COOH$$

Prin răcirea soluției, acetatul bazic se dizolvă parțial sau total, în funcție de concentrația soluției.

7. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Al^{3+} un precipitat alb, gelatinos, de hidroxid de aluminiu:

$$Al^{3+} + 3\ CN^- + 3\ H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3\ HCN$$

Reacția se explică astfel:

Din hidroliza sării de aluminiu rezultă ioni H^+:

$$Al^{3+} + 3\ HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3\ H^+$$

De altă parte, din hidroliza cianurii rezultă ioni HO^-:

$$CN^- + HOH \rightleftarrows HCN + HO^-$$

Ionii H^+ și HO^-, fiind în concentrație mai mare decît permite produsul ionic al apei, se unesc și formează molecula de apă practic nedisociată.

În felul acesta, ambele echilibre se deplasează spre dreapta, ceea ce se traduce prin precipitarea completă a ionului Al^{3+} sub formă de $Al(OH)_3$.

Precipitatul de $Al(OH)_3$ format este ușor solubil în exces de cianură, datorită ionilor HO^- rezultați din hidroliza ei:

$$Al(OH)_3 + HO^- = [Al(OH)_4]^-$$

8. *Tiosulfatul de sodiu* precipită ionul de Al^{3+} din soluțiile sărurilor lui, la fierbere, sub formă de $Al(OH)_3$; în același timp se separă sulf și se degajă SO_2:

$$2\ Al^{3+} + 3\ S_2O_3^{2-} + 3\ H_2O \rightleftarrows 2\ Al(OH)_3 + 3\ S + 3\ SO_2$$

Reacția se explică astfel:

În urma hidrolizei sării de aluminiu, în soluție apar ioni H^+; acidul tiosulfuric este deplasat din sarea lui și, nefiind stabil, se descompune în S, SO_2 și H_2O.

Prin consumul ionilor H^+ rezultați din hidroliza sării de aluminiu de către tiosulfat, echilibrul este deplasat complet spre dreapta:

$$Al^{3+} + 3\ H_2O \rightleftarrows Al(OH)_3 + 3\ H^+$$

$$Na_2S_2O_3 + 2\ H^+ \longrightarrow H_2S_2O_3 + 2\ Na^+$$

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2O + S + SO_2$$

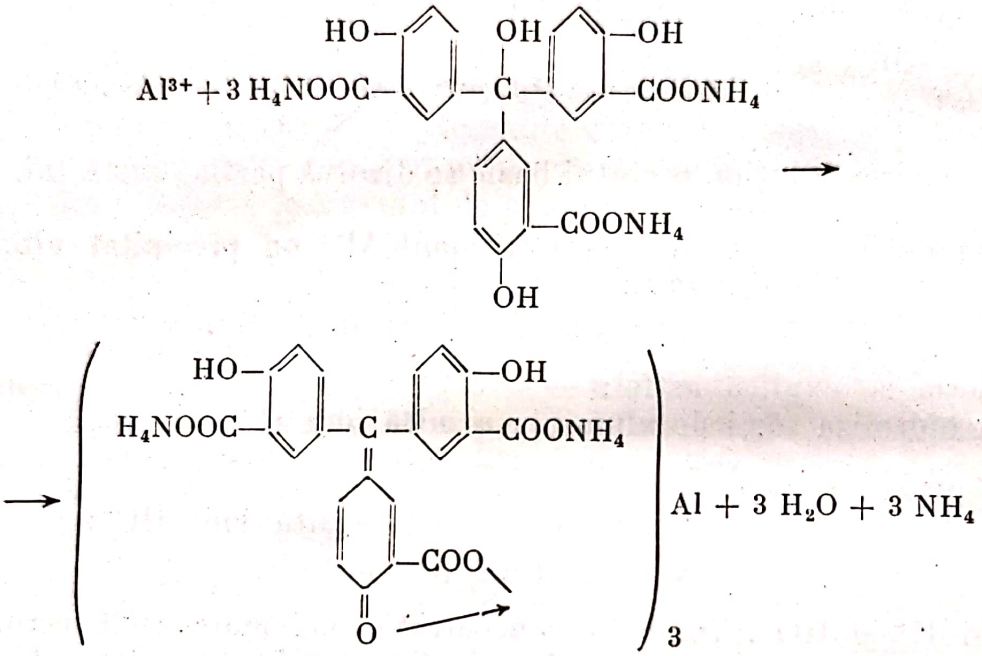
Scanned with OKEN Scanner

Reacţia se execută la fierbere pentru a favoriza descompunerea hidrolitică a sării de aluminiu (hidroliza creşte cu temperatura) şi pentru a alunga bioxidul de sulf, a cărui prezenţă ar duce la dizolvarea parţială a hidroxidului de aluminiu.

Ionul Al^{3+} reacţionează în mod asemănător cu azotiţii alcalini (cînd se degajează oxizi de azot) sau cu amestecul de $KJ + KJO_3$ (cînd se formează iod elementar) etc.

Reactivi organici

1. *Aluminona*[1] (sarea de amoniu a acidului aurintricarboxilic) formează cu ionul Al^{3+}, în mediu slab acid, un complex intern roşu:

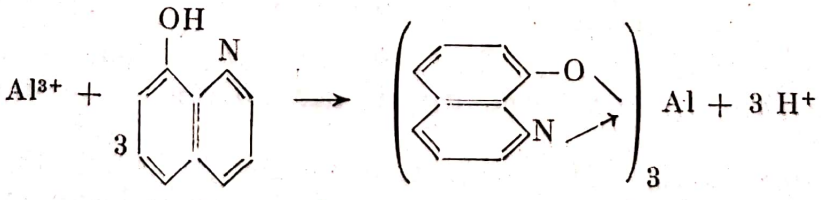


Reacţia se execută astfel:

Pe o placă de porţelan se pune o picătură din soluţia de cercetat, o picătură din reactiv (soluţie apoasă 1 : 1 000) şi două picături soluţie tampon (acetat de sodiu 56 g + 75 ml apă + CH_3COOH 25 ml). Se aşteaptă cîteva minute. În prezenţa Al^{3+} se formează o coloraţie roşie sau un precipitat roşu în funcţie de concentraţia soluţiei în ioni Al^{3+}. Reacţia este împiedicată de numeroşi ioni şi de aceea se recomandă separarea prealabilă a aluminiului de ceilalţi ioni.

Sensibilitatea reacţiei 1 : 10 000 000.

2. *Ortooxichinolina*[2] formează cu ionul Al^{3+} un complex intern, precipitat de culoare galbenă-verzuie:

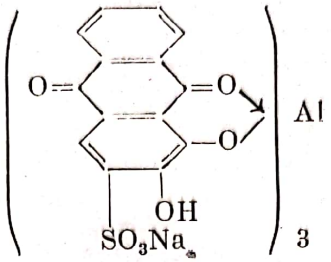


Reacţia se execută în mediu tamponat cu acetat de sodiu (pH ~ 5), precipitatul format fiind solubil în acizi minerali.

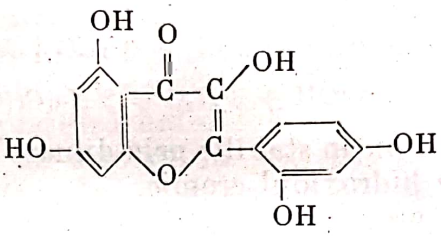
[1] Hammett P. L. şi Sottery T.C. — *J. Amer. chem. Soc.*, 1925, nr. 47, p. 142.
[2] Berg R. — *Z. anal. chem*, 1927, nr. 71, p. 369.

Precipitatul este solubil în cloroform și în tetraclorură de carbon.

3. *Alizarina S* (1,2-dioxi antrachinona-3-sulfonat de sodiu) formează cu ionul Al^{3+} un complex intern de culoare roșie (lac). După *F. Feigl*, acest complex are structura:



4. *Morina* (pentahidroxi-3-5-7-2′-4′-flavona) dă cu ionul Al^{3+}, în soluție neutră sau acetică, o fluorescență verde.



Se admite că fluorescența se datorește compusului $(C_{15}H_9O_7)_3Al$.

Reacția se execută astfel: în scobitura unei plăci de porțelan, sau pe o sticlă de ceas, se pun 2—3 picături soluție de cercetat, o picătură reactiv (soluție alcoolică 1/1000) și 3 picături soluție NaOH 4 n. Fluorescența galbenă a reactivului trece în verde în prezența Al^{3+}.

CROMUL Cr

Greutatea atomică 52,01.

Numărul de ordine 24, grupa a VI-a, perioada IV.

Straturile de electroni: 2, 8, 13, 1.

Valența: II, III, VI.

Raza ionului $Cr^{3+} = 0{,}64$ Å.

Cromul formează două feluri de ioni: cationi Cr^{2+} și Cr^{3+} și anioni $[Cr(OH)_4]^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$.

Cationii cromului au stratul periferic cu 18 electroni incomplet.

Cationul Cr^{2+} este foarte puțin stabil, oxidîndu-se foarte ușor la Cr^{3+} ($Cr^{2+} - e \rightleftarrows Cr^{3+}$ are $E_0 = -0{,}41$ v.).

Ionul Cr^{2+} este albastru; formează complecși puțin stabili de culoare albastră (amine complexe, tiocianați complecși etc.). Acest ion nu se întîlnește în analiză.

Cationul Cr^{3+} este colorat în verde pînă la violet. Acest ion este hidratat: $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$.

Sărurile cromului trivalent hidrolizează, ionul Cr^{3+} comportîndu-se ca un acid:

$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

La tratarea sărurilor de Cr^{III} cu numeroşi reactivi se formează hidroxidul cromic, de culoare verde-cenuşie, faptul explicîndu-se prin tendinţa acestor săruri de a hidroliza.

Cationul Cr^{3+} formează complecşi coloraţi, mai ales cu amoniacul, oxalaţii, tartraţii (amminele complexe sînt colorate în albastru pînă la violet).

Culoarea diferită a unor săruri se datoreşte formării de combinaţii complexe. Astfel, clorura de crom este o combinaţie complexă, care poate exista sub mai multe forme (cu structuri diferite şi colorate diferit):

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$	violetă
$[Cr(H_2O)_5Cl]\ Cl_2 \cdot H_2O$	verde-deschisă
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]\ Cl \cdot 2H_2O$	verde-închisă

Oxidul cromic Cr_2O_3 este practic insolubil în apă. El are caracter amfoter, dizolvîndu-se atît în acizi minerali cu formare de săruri cromice, cît şi în hidroxizi alcalini cu formare de cromiţi:

$$Cr_2O_3 + 6\ HCl = 2\ CrCl_3 + 3\ H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 2\ NaOH + 3\ H_2O = 2\ Na[Cr(OH)_4]$$

Cromiţii alcalini sînt puţin stabili; prin diluare şi încălzire se descompun punînd în libertate hidroxidul cromic.

Hidroxidul cromic are caracter amfoter slab.

Constanta de disociere după tipul acid a $HCrO_2$ (forma mai veche a funcţiei acide a hidroxidului de crom) are valoarea $K_a = 9.10^{-17}$.

Ionul Cr^{3+} formează cu acizii organici complecşi mai stabili, din care nu mai poate fi precipitat cu unii din reactivii lui (de exemplu de către NaOH). În cazul cînd se găseşte sub forma acestor complecşi, se recomandă distrugerea lor prin calcinare (vezi mersul general al analizei).

Cromul există la treapta de valenţă VI în anionii oxigenaţi: CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, precum şi anionii percromici: CrO_8^{3-}, $Cr_2O_{12}^{2-}$.

Anhidrida cromică CrO_3, substanţă solidă de culoare roşie-închisă, este o arte solubilă în apă, dînd naştere acizilor cromic şi bicromic:

$$3\ CrO_3 + 2\ H_2O \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + H_2CrO_4$$

Acidul cromic este un acid bibazic (la prima treaptă de disociere este un acid tare $K_1 = 1{,}8.10^{-1}$ iar la treapta a doua este un acid slab, $K_2 = 3{,}2.10^{-7}$). Ionul CrO_4^{2-}, de culoare galbenă, nu există decît în mediu alcalin sau neutru.

Acidul bicromic este un acid destul de puternic. Anionul $Cr_2O_7^{2-}$, de culoare portocalie, există în mediu acid sau neutru. Aceşti doi acizi nu se cunosc decît în soluţie. De altfel, între ionii CrO_4^{2-} şi $Cr_2O_7^{2-}$, există următorul echilibru:

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Echilibrul poate fi deplasat spre dreapta prin acidulare şi spre stînga prin alcalinizare. El poate fi deplasat într-un sens sau celălalt şi cu ajutorul unui reactiv oarecare, dacă cromatul este mai puţin solubil decît bicromatul sau invers. Astfel, la tratarea bicromaţilor cu clorură de bariu, se formează cromatul de bariu (acesta fiind mai puţin solubil decît bicromatul), iar la tratarea cromaţilor alcalini cu azotat de bismut se formează bicromatul de bismutil.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd cromatul are solubilitatea apropiată de a bicromatului, se formează atît cromatul, cît și bicromatul (de exemplu la tratarea cu azotat de argint).

Ionul CrO_4^{2-} formează numeroase combinații greu solubile, colorate diferit.

Se cunoaște și o cloranhidridă CrO_2Cl_2, lichid roșu-brun. Aceasta formează în apă acidul bicromic și acidul clorhidric:

$$2\ CrO_2Cl_2 + 3\ H_2O \rightleftarrows H_2Cr_2O_7 + 4\ HCl$$

Tabelul XIV

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor compuși greu solubili ai cromului

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$Cr(OH)_3$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$6{,}7 \cdot 10^{-31}$
Ag_2CrO_4	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$
$BaCrO_4$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
Hg_2CrO_4	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$
$PbCrO_4$	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}8 \cdot 10^{-14}$
$SrCrO_4$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}6 \cdot 10^{-5}$

Ionii CrO_4^{2-} și $Cr_2O_7^{2-}$ formează prin tratare cu H_2O_2 acizi percromici. Astfel, în mediu de acid sulfuric, se formează $H_2Cr_2O_{12}$ (albastru), iar în mediu alcalin se formează K_3CrO_8 (roșu).

Cromul metalic este situat în seria tensiunilor electrochimice între mangan și fier; potențialul său normal $E_o = -0{,}86$ v. El deplasează hidrogenul din acizi, adică se dizolvă în HCl, H_2SO_4 dil, $HClO_4$. În acid azotic nu se dizolvă, din cauză că se acoperă cu o peliculă de oxid protectoare (pasivitatea cromului).

Cr^{II} este reducător.

Cr^{III} este și el reducător; în mediu alcalin poate fi oxidat la Cr^{VI} (ion CrO_4^{2-}):

$$[Cr(OH)_4]^- - 3\ e + 4\ HO^- \rightleftarrows CrO_4^{2-} + 4\ H_2O$$

Cromații și bicromații sînt oxidanți:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e \rightleftarrows 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \qquad E_o = 1{,}33\ v$$

Acțiunea oxidantă a acestor ioni este lentă, dar în mediu puternic acid ei acționează cu viteză mare (la pH 2, reacțiile sînt lente, iar la pH $\sim$ 1, reacțiile sînt energice).

IONUL Cr^{3+}

Reacții pe cale uscată. Sărurile de crom nu sînt volatile, deci nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

Toate combinațiile cromului colorează perla de borax sau de fosfor în verde smaragd, atît în flacăra oxidantă, cît și cea reducătoare.

Sărurile de crom calcinate pe cărbune cu carbonat de sodiu lasă un reziduu verde, infuzibil:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2CO_3 = Cr_2O_3\ ^1 + 3\ Na_2SO_4 + 3\ CO_2$$

---

[1] Oxidul de crom obținut prin calcinare puternică este greu solubil în acizi.

Scanned with OKEN Scanner

Oxidul de crom de culoare verde formează și cromatul și bicromatul de amoniu, cromații și bicromații metalelor nobile și seminobile, precum și bicromații metalelor alcaline:

$$2\ (NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + 2\ NH_3 + N_2 + 5\ H_2O$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4\ H_2O$$

$$4\ Hg_2CrO_4 = 2\ Cr_2O_3 + 8\ Hg + 5\ O_2$$

$$4\ K_2Cr_2O_7 = 2\ Cr_2O_3 + 4\ K_2CrO_4 + 3\ O_2$$

Combinațiile cromului, calcinate cu un amestec de carbonat alcalin și azotat de potasiu, lasă o masă galbenă de cromat; cromul de la valența 3 este oxidat la valența 6:

$$3\ KNO_3 = 3\ KNO_2 + 3\ O$$

$$Cr_2(SO_4)_3 = Cr_2O_3 + 3\ SO_3 \left(SO_2 \frac{1}{2} O_2 \right)$$

$$Cr_2O_3 + 3\ O = 2\ CrO_3$$

$$2\ CrO_3 + 2\ Na_2CO_3 = 2\ Na_2CrO_4 + 2\ CO_2$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 2\ Na_2CO_3 = 2\ Na_2CrO_4 + 2CO_2 + 3KNO_2 + 3SO_3$$

Reacția se execută astfel: pe un capac de creuzet se pune sarea de crom și un amestec format din carbonat de sodiu și azotat de potasiu, după care se încălzește treptat la flacăra unui bec și apoi la suflător, pînă cînd masa topită își schimbă culoarea în galben. Se lasă să se răcească și reziduul, se ia cu o soluție diluată de acid acetic (dacă soluția nu este limpede, se filtrează). Cu această soluție se fac mai multe reacții ale ionului CrO_4^{2-} (cu $BaCl_2$ — precipitat galben, cu $AgNO_3$ — precipitat roșu).

Oxidarea se poate face și cu peroxid de sodiu:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 5\ Na_2O_2 = 2\ Na_2CrO_4 + 3\ Na_2SO_4 + O_2$$

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfat sau clorură de crom.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Cr^{3+} un precipitat verde-cenușiu, gelatinos, de $Cr(OH)_3$:

$$2\ Cr^{3+} + 3\ (NH_4)_2S + 3\ H_2O \rightleftarrows 2\ Cr(OH)_3 + 3\ H_2S + 6\ NH_4^+$$

Dacă soluția sării de crom este foarte diluată, hidroxidul de crom rămîne sub formă coloidală (sol), greu de filtrat. Pentru a coagula solul, se încălzește la fierbere și se adaugă un electrolit coagulant (de exemplu NH_4Cl).

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Cr^{3+} un precipitat verde cenușiu de $Cr(OH)_3$:

$$Cr^{3+} + 3\ HO^- = Cr(OH)_3$$

Precipitatul este solubil atît în acizi, cît și în hidroxizi alcalini cu formare de hidroxicromiți, ceea ce arată că $Cr(OH)_3$ este un amfolit:

$$3HO^- + Cr^{3+} \rightleftarrows Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3 + H_2O \equiv H\ [Cr(OH)_4] \rightleftarrows H^+ + [Cr(OH)_4]^-$$

În mediu acid, hidroxidul de crom se comportă ca o bază, echilibrele fiind deplasate spre stînga:

$$Cr(OH)_3 + 3\ H^+ = Cr^{3+} + 3\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

iar în mediu de hidroxizi alcalini, $Cr(OH)_3$ se comportă ca un acid slab, echilibrele fiind deplasate complet spre dreapta:

$$Cr(OH)_3 + HO^- = [Cr(OH)_4]^-$$

Cromiții alcalini sînt nestabili; prin diluare și încălzire la fierbere se reprecipită cantitativ $Cr(OH)_3$ (deosebire de Al și Zn).

Hidroxidul de crom precipită către pH 4,8, iar la pH ~ 11,2 începe să se dizolve cu formarea cromitului.

Hidroxidul de crom este solubil în amoniac în prezența sărurilor de amoniu, cînd se formează complecși aminați colorați în violet:

$$Cr(OH)_3 + 3\ NH_3 + 3\ NH_4Cl = [Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3\ H_2O$$

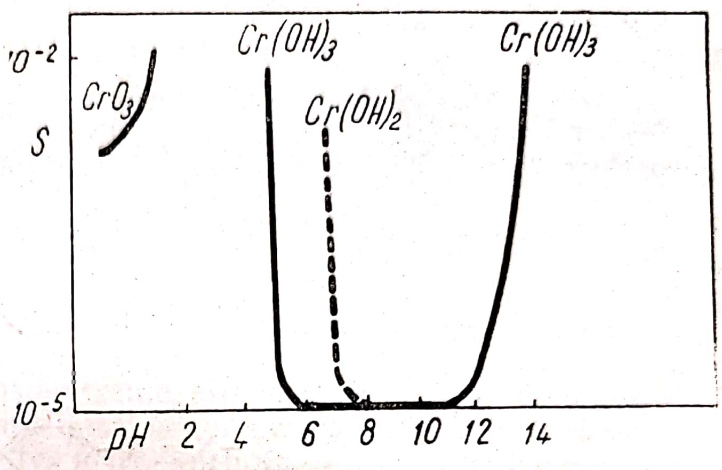


Fig. 46. — Solubilitatea în funcție de pH al hidroxizilor cromului și al anhidridei cromice.

Acest complex este nestabil și prin fierberea soluției reprecipită hidroxidul de crom, amoniacul volatilizîndu-se.

Hidroxidul de amoniu precipită de asemenea $Cr(OH)_3$, precipitatul fiind mai greu solubil în exces de reactiv, mai ușor solubil în prezența sărurilor de amoniu.

3. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Cr^{3+} un precipitat verde cenușiu de $Cr(OH)_3$ (asemănare cu Al):

$$2\ Cr^{3+} + 3\ CO_3^{2-} + 3\ H_2O \rightleftarrows 2\ Cr(OH)_3 + 3\ CO_2$$

Dacă la precipitare se folosește carbonatul de amoniu, acesta acționează în parte și ca dizolvant asupra precipitatului format.

4. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Cr^{3+} un precipitat amorf de fosfat cromic verde:

$$Cr^{3+} + 2\ HPO_4^{2-} \rightleftarrows CrPO_4 + H_2PO_4^-$$

Precipitarea este incompletă din cauză că se formează amestecul tampon $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, care menține pH al soluției sub valoarea celui corespunzător precipitării totale.

Fosfatul de crom este ușor solubil în acizi minerali. Este solubil (parțial) și în acid acetic, la rece, dar este insolubil la fierbere.

5. *Tiosulfatul de sodiu* formează cu ionul Cr^{3+}, la fierbere, un precipitat de $Cr(OH)_3$:

$$2\ Cr^{3+} + 3\ S_2O_3^{2-} + 3\ H_2O = 2\ Cr(OH)_3 + 3\ S + 3\ SO_2$$

Precipitatul de $Cr(OH)_3$ format este amestecat cu sulf elementar.

Soluția poate fi adusă la neutralitate, dacă o fierbem cîtva timp pentru a alunga SO_2.

6. *Acetații alcalini și de amoniu* formează cu ionul Cr^{3+}, un compus complex solubil:

$$3CrCl_3 + 9CH_3COONa + 2H_2O = \left[Cr_3\begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3COO)_6\end{matrix}\right] CH_3COO + 9NaCl + 4CH_3COOH$$

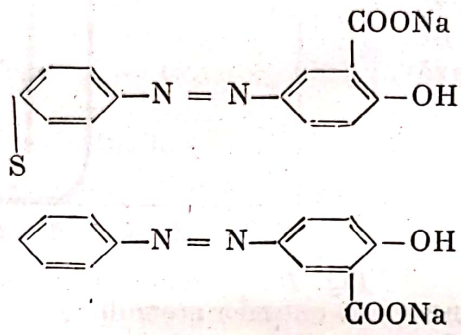
Scanned with OKEN Scanner

Acest complex este foarte stabil, încît nu precipită la fierbere acetatul bazic de crom (deosebire de Fe^{3+} și Al^{3+}).

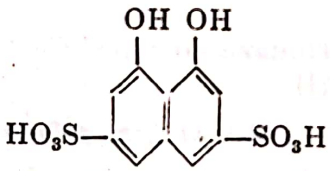
În prezența unor cantități mari de Fe^{3+} sau Al^{3+}, cromul precipită la fierbere împreună cu acetații bazici de fier și de aluminiu. Dacă însă Cr^{3+} se află în exces față de Fe^{3+} și Al^{3+}, precipitarea acestora ca acetați bazici este stînjenită.

Reactivi organici

1. *Galbenul acid de alizarină* formează cu ionul Cr^{3+} în prezența NH_3, la fierbere, un complex colorat în portocaliu, greu solubil în H_2SO_4 diluat (deosebire de ceilalți ioni din grupa sulfurii de amoniu).



2. *Acidul 1-8-dihidroxinaftalen-3,6-disulfonic* acidul cromotropic formează cu ionul Cr^{3+} un complex de culoare roșie.



Reacții redox. Avînd mai multe trepte de valență, cromul dă naștere la numeroase reacții redox. Astfel, cationul de crom poate fi oxidat la crom hexavalent (cromat sau bicromat), fie pe cale uscată (vezi reacții pe cale uscată), fie pe cale umedă. Oxidarea în soluție poate fi realizată fie în mediu alcalin, fie în mediu acid.

În mediu alcalin [$E_{0CrO_2^-/CrO_4^{2-}} = -0{,}12$ v la pH = 14], cromul trivalent este oxidat ușor la crom hexavalent de către Cl_2, Br_2, H_2O_2, PbO_2, Na_2O_2, persulfați, $KMnO_4$ (la fierbere) etc.:

$$\overset{III}{2[Cr(OH)_4]^-} + 3\,\overset{0}{Cl_2} + 8\,HO^- = 2\,\overset{VI}{CrO_4^{2-}} + 6\,\overset{I}{Cl^-} + 8\,H_2O$$

$$2[Cr(OH)_4]^- + 3\,Br_2 + 8\,HO^- = 2\,CrO_4^{2-} + 6\,Br^- + 8\,H_2O$$

$$2[Cr(OH)_4]^- + 3\,H_2O_2 + 2\,HO^- = 2\,CrO_4^{2-} + 8\,H_2O$$

$$[Cr(OH)_4]^- + MnO_4^- = CrO_4^{2-} + MnO_2 + 2\,H_2O$$

Alte reacții redox sînt date la CrO_4^{2-}.

Scanned with OKEN Scanner

Greutatea atomică 54,93.
Numărul de ordine 25, grupa VII-a, perioada IV
Straturile de electroni: 2, 8, 13, 2.
Valența: I, II, III, IV, V, VI, VII.
Raza ionului $Mn^{2+} = 0,91$ Å.

Manganul are mai multe trepte de valență, de la II la VII. Se cunoaște și treapta 1 de valență, dar exclusiv în complexul $K_5[Mn(CN)_6]$, care este stabil numai în stare solidă. Valența V se cunoaște în ionul MnO_4^{3-} (de culoare albastră), stabil numai în hidroxid alcalin topit. În mediu slab acid, acest ion disproporționează:

$$2\,MnO_4^{3-} + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO_4^{2-} + MnO_2 + 2\,H_2O$$

Manganul formează cationi și anioni.

Dintre cationi se cunosc Mn^{2+} și Mn^{3+}, care au stratul periferic cu 18 electroni incomplet.

Oxidul MnO, de culoare cenușie-verzuie, este insolubil în apă. Hidroxidul corespunzător, $Mn(OH)_2$, alb, precipită la un pH $\sim$ 8,5. Are un caracter bazic destul de pronunțat (se dizolvă foarte puțin în soluții foarte concentrate de hidroxizi alcalini). În aer se oxidează foarte ușor.

Ionul Mn^{2+}, de culoare roz-deschisă, formează numeroase combinații greu solubile.

Ionul Mn^{2+} formează numeroși complecși puțin stabili. Complecșii cianici și fluorhidrici sînt mai stabili.

Cationul Mn^{3+} este nestabil. Oxidul manganic Mn_2O_3, de culoare brună-neagră, este foarte puțin stabil în mediu puternic alcalin; el are un caracter bazic slab. În mediu acid suferă fenomenul de dismutație:

$$Mn_2O_3 + 2\,H^+ \rightleftarrows MnO_2 + Mn^{2+} + H_2O$$

Ionul Mn^{3+} formează o serie de complecși: fosforici (colorați în violet), cianici $[Mn(CN)_6]^{3-}$ (roșu-închis), oxalici $[Mn(C_2O_4)_2]^-$ (roșu-roz), fluorhidrici $[MnF_5]^{2-}$ (roșu-închis) etc.

Manganul tetravalent nu există sub formă de cation. La această treaptă de valență există în MnO_2, în manganiți (MnO_3^{2-}), precum și în diferiți complecși ca $[MnCl_6]^{2-}$ (roșu închis), $[MnF_6]^{2-}$ (galben). Complexul $[Mn(CN)_8]^{4-}$ este foarte stabil.

Tabelul XV

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor compuși greu solubili ai ionului Mn^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$MnCO_3$	$9,3 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-11}$
$Mn(OH)_2$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-15}$
MnS	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-15}$
MnC_2O_4	—	$1,0 \cdot 10^{-15}$
$Mn(IO_3)_2$	—	$5,01 \cdot 10^{7}$
$Mn_3(PO_4)_2$	—	$1,0 \cdot 10^{-22}$

Manganul hexavalent există sub formă de anion MnO_4^{2-} (manganat), de culoare verde, stabil numai în mediu puternic alcalin. Acest anion suferă fenomenul de dismutație în soluții acide:

$$3\,MnO_4^{2-} + 4\,H^+ \rightleftarrows 2\,MnO_4^- + MnO_2 + 2\,H_2O$$

Manganul heptavalent există sub formă de anion MnO_4^- (permanganat), de culoare violetă. Acidul permanganic, unul dintre cei mai puternici acizi cunoscuți (comparabil cu $HClO_4$), nu a putut fi izolat. Anhidrida permanga-

Scanned with OKEN Scanner

nică este nestabilă, descompunîndu-se exploziv, mai ales în prezența unui deshidratant.

Permanganații sînt solubili în apă. Mai puțin solubili sînt: $CsMnO_4$($P_s = 7{,}94.10^{-5}$), $RbMnO_4$($P_s = 2{,}51.10^{-3}$), adică permanganații cationilor cu volum mare.

Manganul metalic este un reducător puternic ($E_0 = -1{,}18$ v). Reduce ionul H^+ din acizi și chiar din apă (mai lent).

Ionii Mn^{3+}, MnO_3^{2-}, MnO_4^{2-}, MnO_4^- sînt oxidanți, puterea lor de oxidare variind cu pH-soluției:

$Mn^{3+} + e \rightleftarrows Mn^{2+}$ $\quad E_0 = 1{,}5$ v

$MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e \rightleftarrows Mn^{2+} + 2\,H_2O$ $\quad E_0 = 1{,}23$ v

$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2\,e \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2O$ $\quad E_0 = 0{,}60$ v

$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-}$ $\quad E_0 = 0{,}56$ v

$MnO_4^- + 4\,H^+ + 3\,e \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2O$ $\quad E_0 = 1{,}70$ v

$MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O$ $\quad E_0 = 1{,}52$ v

IONUL Mn^{2+}

Reacții pe cale uscată.

— Combinațiile manganului, nefiind volatile, nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Combinațiile manganului calcinate cu un amestec de carbonat alcalin și azotat de potasiu formează manganatul alcalin corespunzător de culoare verde:

$$MnSO_4 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,KNO_3 = Na_2MnO_4 + KNO_2 + Na_2SO_4 + 2\,CO_2$$

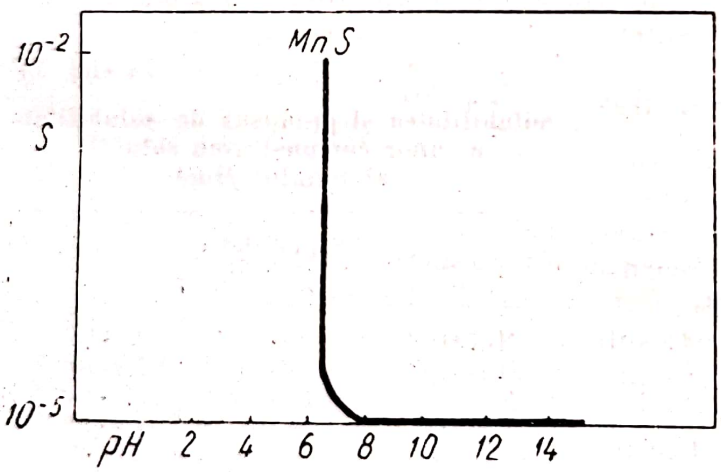


Fig. 47. — Solubilitatea sulfurii de mangan (II) în funcție de pH.

Această reacție este foarte sensibilă.

— Perla de borax sau de fosfor, obținută cu o cantitate mică de sare de mangan, este colorată în violet în flacăra oxidantă (Mn^{3+}), iar în flacăra reducătoare este incoloră (Mn^{2+}).

La o concentrație mare în sare de mangan, perla este brună în flacăra oxidantă (manganiți). Prin calcinare la aer, combinațiile manganului se colorează în brun; se formează Mn_3O_4.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfat de mangan.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat de sulfură de mangan de culoare roz-carne:

$$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS$$

Sulfura de mangan reține apă multă: $MnS.nH_2O$. Prin fierbere cu un exces de sulfură de amoniu și amoniac, sulfura de mangan se transformă într-o varietate de culoare verde, mai puțin hidratată $3MnS.H_2O$.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfura de mangan începe să se formeze la pH = 6 (din soluții 10^{-2} m), ceea ce arată că este solubilă în acizi minerali și chiar în acid acetic. Este practic insolubilă în exces de reactiv. Precipitarea se face în mediu amoniacal și în prezența clorurii de amoniu, care împiedică formarea soluțiilor coloidale.

Sulfura de mangan se oxidează la aer, trecînd în acid manganos de culoare brună:

$$MnS + O_2 + H_2O = H_2MnO_3 + S$$

Hidrogenul sulfurat precipită sulfura de mangan numai din soluții tamponate.

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat alb gelatinos de hidroxid de mangan:

$$Mn^{2+} + 2\,HO^- = Mn(OH)_2$$

Hidroxidul de mangan precipită către pH = 8,5 (din soluții 10^{-2} m) și se dizolvă în mediu foarte puternic alcalin, formînd MnO_2H^-.

La aer se oxidează colorîndu-se în brun; se formează succesiv hidroxid manganic, manganit-manganos și, final, acid manganos:

$$4\,Mn(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Mn(OH)_3$$

$$4\,Mn(OH)_2 + O_2 = 2\,MnMnO_3 + 4\,H_2O\ *$$

$$3\,Mn(OH)_2 + O_2 = Mn(HMnO_3)_2 + 2\,H_2O$$

și

$$4\,Mn(OH)_3 + O_2 = 4\,H_2MnO_3 + 2\,H_2O$$

$$2\,MnMnO_3 + O_2 + 4\,H_2O = 4\,H_2MnO_3$$

$$2\,Mn(HMnO_3)_2 + O_2 + 4\,H_2O = 6\,H_2MnO_3$$

În prezența unui oxidant (H_2O_2, Cl_2, hipoclorit etc.), oxidarea se produce repede:

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 = H_2MnO_3 + H_2O$$

Manganiții se dizolvă greu în acizi cu formare de săruri manganice, de culoare roșie. Reacția se poate reprezenta astfel:

$$MnMnO_3 + 6\,H^+ = Mn^{2+} + Mn^{4+} + 3\,H_2O$$

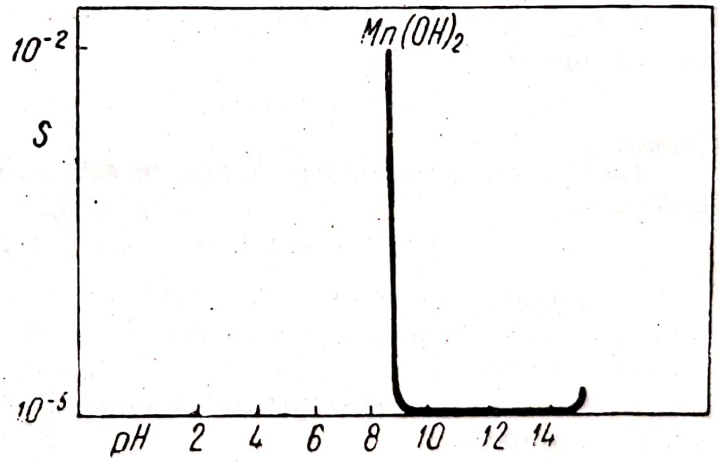
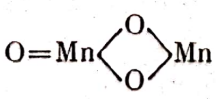


Fig. 48. — Solubilitatea hidroxidului manganos în funcție de pH.

Cei doi ioni de mangan formați intră imediat în reacție, formînd Mn^{3+}. Reacția se mai poate scrie:

$$MnMnO_3 + 6\,H^+ = 2\,Mn^{3+} + 3\,H_2O$$

---

* 

Ionul Mn^{3+} formează complecşi solubili, colorați în roz (ca fraga), cu acidul oxalic:

$$Mn^{3+} + 2\,(COOH)_2 = \left[Mn\begin{pmatrix}COO\\|\\COO\end{pmatrix}_2\right]^- + 4\,H^+$$

Cu acidul fosforic concentrat formează un compus solubil, de culoare violetă, cu formula probabilă a unui complex:

$$Mn^{3+} + 2\,H_3PO_4 = H_3\,[Mn(PO_4)_2] + 3\,H^+$$

Reacțiile de mai sus permit recunoaşterea unor cantități mici de ion Mn^{2+}.

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat gelatinos, alb, de hidroxid manganos:

$$Mn^{2+} + 2\,NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 2\,NH_4^+$$

Reacția este limitată din cauza sării de amoniu care rezultă: aceasta formează cu hidroxidul de amoniu un amestec tampon, care micşorează pH al soluției aşa de mult, încît precipitarea $Mn(OH)_2$ nu poate fi completă. Dacă la soluția sării de mangan se adaugă întîi clorură de amoniu şi după aceea reactivul, pH al soluției este menținut sub valoarea 8,5 (pH la care începe precipitarea $Mn(OH)_2$) şi deci concentrația în ioni HO^- este insuficientă, pentru a se forma $Mn(OH)_2$.

Dacă se aduce soluția la fierbere, sau dacă i se adaugă un oxidant, precipitarea are loc chiar în prezența unui exces de sare de amoniu. Aceasta se explică prin formarea acidului manganos, care este insolubil în săururi de amoniu (pH de dizolvare este ~ 0).

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat alb de carbonat de mangan:

$$Mn^{2+} + CO_3^{2-} = MnCO_3$$

La fierbere, carbonatul manganos este oxidat de oxigenul din aer la acid manganos:

$$2\,MnCO_3 + 2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2MnO_3 + 2\,CO_2$$

Carbonatul de amoniu precipită ionul Mn^{2+} sub formă de carbonat de mangan, chiar în prezența sărurilor de amoniu (deosebire de magneziu care nu precipită).

5. *Fosfatul de sodiu* precipită ionul Mn^{2+} ca fosfat terțiar, precipitat alb voluminos:

$$3\,Mn^{2+} + 4\,HPO_4^{2-} \rightleftarrows = Mn_3(PO_4)_2 + 2\,H_2PO_4^-$$

Precipitarea nu este completă (vezi reacțiile ionului Fe^{2+}). Folosind un exces de reactiv, reacția poate fi împinsă spre dreapta pînă la punctul de a deveni totală.

Precipitatul este solubil în acizi minerali şi în acid acetic.

În prezența amoniacului şi clorurii de amoniu se precipită fosfatul dublu de amoniu şi mangan, de culoare roz-deschisă, cristalin:

$$Mn^{2+} + NH_3 + HPO_4^{2-} = MnNH_4PO_4$$

Acest precipitat este, de asemenea, uşor solubil în acizi.

Scanned with OKEN Scanner

6. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat alb de cianură manganoasă:

$$Mn^{2+} + 2\ CN^- = Mn(CN)_2$$

care la aer devine brun.

Precipitatul este ușor solubil în exces de cianură cu formarea unui complex de culoare galbenă:

$$Mn(CN)_2 + 4\ CN^- = [Mn(CN)_6]^{4-}$$

Complecșii cianici ai manganului se descompun prin fierbere (hidroliză), precipitînd hidroxidul de mangan:

$$[Mn(CN)_6]^{4-} + 6\ H_2O \rightleftarrows Mn(OH)_2 + 6\ HCN + 4\ HO^-$$

Echilibrul se deplasează spre dreapta prin volatilizarea HCN.

Hidroxidul de mangan se oxidează la aer și culoarea albă a precipitatului devine brună.

Sulfura de amoniu precipită manganul din soluțiile complecșilor lui cianici, la fierbere, sub formă de MnS:

$$[Mn(CN)_6]^{4-} + S^{2-} = MnS + 6\ CN^-$$

7. *Periodatul de potasiu* formează cu ionul Mn^{2+} un precipitat roșu închis de periodat de mangan:

$$Mn^{2+} + 2\ IO_4^- = Mn(IO_4)_2$$

Dacă ionul Mn^{2+} este în concentrație mică, se obține o soluție coloidală de culoare roșie.

În prezența acidului fosforic, manganul este oxidat de ionul IO_4 la acid permanganic:

$$2\ Mn^{2+} + 5\ IO_4^- + 3\ H_2O = 2\ MnO_4^- + 5\ IO_3^- + 6\ H^+$$

8. *Reacții de oxido-reducere*

Ionul Mn^{2+} poate fi oxidat în mediu acid, alcalin sau neutru. Sistemele redox sînt:

$$Mn^{2+} - e \rightleftarrows Mn^{3+}$$

$$Mn^{2+} - 2\ e + 2\ H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4\ H^+$$

$$Mn^{2+} - 2\ e + 4\ HO^- \rightleftarrows H_2MnO_3 + H_2O$$

$$Mn^{2+} + 4\ H_2O - 5\ e \rightleftarrows MnO_4^- + 8\ H^+$$ (vezi și mai departe)

Reacțiile redox mai importante sînt:

a) *Reacția Volhard-Crum*

În mediu de acid azotic concentrat, ionul Mn^{2+} este oxidat de bioxidul de plumb, la fierbere, la acid permanganic:

$$2\ Mn^{2+} + 5\ PbO_2 + 4\ H^+ = 2\ MnO_4^- + 5\ Pb^{2+} + 2\ H_2O$$

Reacția este foarte sensibilă, putîndu-se pune în evidență pînă la 0,005 mgMn.

Reacția este pozitivă în absența ionilor ușor de oxidat de către MnO_4^-, în mediu acid (de exemplu ionii Cl^-, Br^-, I^-).

$$2\ HMnO_4 + 10\ Cl^- + 14\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O + 5\ Cl_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția se execută astfel: se precipită hidroxidul de mangan, se filtrează, se spală precipitatul cu apă, apoi se dizolvă în HNO_3, se adaugă PbO_2 și se fierbe.

b) *Reacția Dénigès*

Ionul Mn^{2+} este oxidat la MnO_4^- în mediu puternic alcalin, la fierbere, de către apa de brom:

$$2\ Mn^{2+} + 5\ BrO^- + 6\ HO^- = 2\ MnO_4^- + 5\ Br^- + 3\ H_2O$$

Reacția se execută în prezența sulfatului de cupru (urme), care joacă rol de catalizator.

Se procedează astfel: la cîțiva ml soluție diluată de sare manganoasă se adaugă succesiv 4—5 ml KOH 4 n, un exces de apă de brom și 5 picături soluție $CuSO_4$. Se încălzește la fierbere pînă se precipită CuO negru, după care se lasă amestecul în repaus; soluția limpede se colorează în violet.

a) În mediu alcalin, H_2O_2, Cl_2, Br_2 oxidează manganul bivalent la mangan tetravalent:

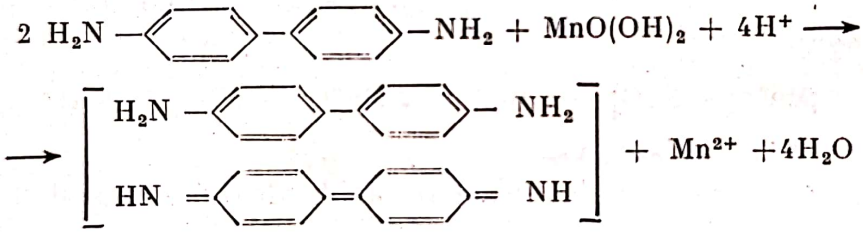
$$Mn^{2+} + Br_2 + 3\ HO^- = MnO_3^{2-} + 2\ Br^- + 3\ H^+$$

d) În mediu acid, KIO_4, $NaBiO_3$ oxidează manganul bivalent la mangan heptavalent:

$$2\ Mn^{2+} + 5\ BiO_3^- + 14\ H^+ = 2\ MnO_4^- + 5\ Bi^{3+} + 7\ H_2O$$

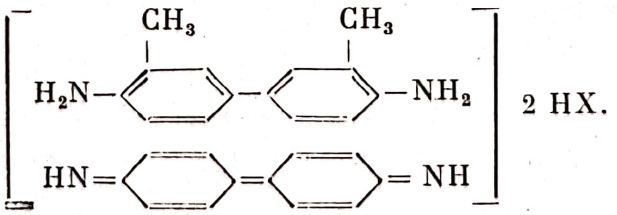
Reactivi organici

1. *Benzidina* este oxidată de Mn^{III} —Mn^{VII}, colorîndu-se în albastru intens:



Reacția se execută astfel: se pune pe o hîrtie de filtru o picătură din soluția de sare manganoasă și cîteva picături de hidroxid alcalin; se formează $Mn(OH)_2$, care prin oxidare la aer trece repede în $MnO(OH)_2$, apoi se adaugă o picătură din soluția acetică de benzidină; apare coloratia albastră.

Se poate folosi și 4-4′ *diamino*-3,3′ *dimetildifenil-o-toluidina*[1] cu care, în aceleași condiții, se obține o coloratie albastră. Produsul format este:



2. *Formaldoxima* formează cu ionul Mn^{2+} în mediu amoniacal o coloratie violetă:

$$Mn^{2+} + 3\ H_2CNOH + 3\ NH_3 = Mn(ONCH_2)_3 + 3\ NH_4^+$$

[1] *Kulberg M.L.* Zavodskaya Labor., 1938, nr. 7, p. 905.

Greutatea atomică 55,85.
Numărul de ordine 26, grupa a VIII-a, perioada IV
Straturile de electroni: 2, 8, 14, 2.
Valența: II, III, VI.
Raza ionilor: Fe^{2+} = 0,83 Å și Fe^{3+} = 0,67 Å.

Fierul face parte din grupa a VIII-a a sistemului periodic. Cele mai multe elemente din această grupă au 2 electroni în stratul exterior al atomului, așa încît la ele predomină proprietățile metalice. Pe lîngă electronii periferici, ele pot elibera și electroni din stratul penultim incomplet, formînd ioni pozitivi.

Astfel, fierul formează doi cationi: Fe^{2+} și Fe^{3+}.

El formează și anionul FeO_4^{2-} al feraților, în care joacă rolul de element hexavalent.

Cationii fierului au stratul periferic de 18 electroni incomplet. Prin ionul Fe^{2+}, fierul se situează în subgrupa manganului, prezentînd proprietăți asemănătoare cu Mn^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}; prin ionul Fe^{3+} se situează în subgrupa aluminiului, iar prin ionul FeO_4^{2-} se aseamănă cu ionii MnO_4^{2-} și CrO_4^{2-}.

Ionul Fe^{2+} este hidratat, de culoare verde-deschisă. El se comportă ca un acid slab:

$$Fe^{2+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^+ + H^+; K = 5{,}01 \cdot 10^{-9}$$

Acestui ion îi corespunde oxidul FeO, respectiv hidroxidul $Fe(OH)_2$. Hidroxidul feros, de culoare albă, are caracter bazic destul de pronunțat, din care cauză sărurile respective hidrolizează puțin. Hidroxidul feros începe să se formeze la pH 7,7; el este ușor solubil în acizi minerali și acid acetic și practic insolubil în soluții de hidroxizi alcalini.

Ionul Fe^{2+} este puțin stabil; hidroxidul feros se oxidează ușor la aer, devenind verde ($Fe_3(OH)_8$), apoi negru ($Fe_4(OH)_{10}$).

Ionul Fe^{2+} are tendința de a forma complecși foarte stabili cu α, α′ dipiridilul, o-fenantrolina și cianurile alcaline (numărul de coordinație 6). Formează complecși și cu amoniacul $[Fe(NH_3)_4]^{2+}$ (deosebire de Fe^{3+}), cu oxalații, acidul hipofosforos etc.

Ionul Fe^{2+} este un reducător; el este oxidat de $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_2, HNO_3 etc. Oxigenul din aer îl oxidează după schema:

$$4\,Fe^{2+} + O_2 + 4\,H^+ = 4\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$$

Ionul Fe^{3+}, incolor sau vioriu deschis (în soluții perclorice sau azotice), este hidratat. El se comportă ca un acid destul de puternic:

Tabelul XVI

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor compuși greu solubili ai Fe^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_s
$Fe(OH)_2$	$4{,}9 \cdot 10^{-6}$	$4{,}8 \cdot 10^{-16}$
$FeCO_3$	$4{,}6 \cdot 10^{-6}$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
FeC_2O_4	$4{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-7}$
FeS	$3{,}0 \cdot 10^{-10}$	$1{,}0 \cdot 10^{-19}$

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeOH^{2+} + H^+;\ K = 6{,}31 \cdot 10^{-3}$$

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

Sărurile ferice hidrolizează cu formare de săruri bazice.

Scanned with OKEN Scanner

Fe_2O_3, de culoare roşie-brună, este insolubil în apă. Hidroxidul feric (roşu-brun) începe să se formeze la pH 2,2, rămînînd în stare coloidală pînă la pH $\sim$ 7. El are un caracter slab bazic, din care cauză hidroliza sărurilor ferice este destul de accentuată.

Hidroxidul feric este uşor solubil în acizi minerali; el formează feriţi ($NaFeO_2$) în soluţii foarte concentrate de hidroxizi alcalini (caracter slab amfoter).

Ionul Fe^{3+} formează numeroşi complecşi (cu numărul de coordinaţie 6), dintre care cei mai importanţi sînt: tiocianatul feric (roşu), fericianura

Tabelul XVII

Constantele de instabilitate a unor ioni complecşi ai fierului

Ionul complex	Constanta de instabilitate
$[Fe(Dipirid)_3]^{2+}$	$2{,}6 \cdot 10^{-18}$
$[Fe(en)_2]^{2+}$	$3{,}01 \cdot 10^{-10}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$\approx 10^{-37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$\approx 10^{-44}$
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$	$6{,}3 \cdot 10^{-21}$
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	$6{,}0 \cdot 10^{-6}$
$[FeEDTA]^{2-}$	$3{,}54 \cdot 10^{-15}$
$[Fe\ EDTA]^{-}$	$8{,}0 \cdot 10^{-26}$
$[Fe\ NTA]^{-}$	$1{,}45 \cdot 10^{-9}$
$[Fe(o.Fentr)_3]^{2+}$	$10^{-17{,}7}$

Tabelul XVIII

Solubilitatea şi produsul de solubilitate a unor compuşi greu solubili ai ionului Fe^{3+}

Compusul	solubilitatea (moli/l)	P_S
$Fe(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-10}$	$3{,}8 \cdot 10^{-38}$
$FePO_4$	$1{,}1 \cdot 10^{-11}$	$1{,}3 \cdot 10^{-22}$
$Fe(OH)_2CH_3COO$	$7{,}82 \cdot 10^{-11}$	$2{,}4 \cdot 10^{-22}$

(galbenă) — complex mai stabil decît ferocianura — ferinitrozocianura, complecşii cu anionii F^-, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, cu substanţe organice hidroxilate, oxalaţi (verzi). Unii dintre aceşti complecşi sînt incolori (cei cu F^-, PO_4^{3-} etc.), fiind folosiţi pentru mascarea fierului înainte de cercetarea altor cationi.

Complecşii fierului cu oxina, tiocianatul, cupferona sînt solubili în solvenţi organici.

Ionul Fe^{3+} formează puţine combinaţii greu solubile. Este de semnalat că unii ioni (de exemplu, CO_3^{2-}, BO_2^-) formează cu acest cation hidroxidul feric. Cu sulfura de amoniu formează Fe_2S_3, iar cu H_2S formează $FeS + S$.

Ionul Fe^{3+} este un oxidant slab ($E_0 = 0{,}76$ v); el oxidează H_2S, I^-, Sn^{2+}, H_2SO_3, $S_2O_3^{2-}$ etc.

Ionul FeO_4^{2-} corespunde acidului feric H_2FeO_4 (ipotetic). Se cunosc sărurile acestui acid (feraţii). Feraţii alcalini sînt instabili în mediu apos:

$$4\ Na_2FeO_4 + 10\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 8\ NaOH + 3\ O_2$$

Ei sînt oxidanţi puternici ($E_0 > 1{,}9$ v la pH = 0).

Fierul metalic este reducător destul de puternic ($E_0 = -0{,}44$ v), deplasînd hidrogenul din acizi diluaţi. În acid azotic concentrat se acoperă cu o peliculă de oxid insolubil în acizi (pasivitatea fierului).

Scanned with OKEN Scanner

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile fierului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Combinațiile fierului calcinate pe cărbune cu carbonat de sodiu sînt reduse la fier metalic, care se depune sub formă de paiete cenușii (acestea pot fi separate cu ajutorul unui magnet).

— Perla de borax sau de fosfor, la o concentrație mică în sare de fier, este galbenă în flacăra oxidantă și incoloră la rece; în flacăra reducătoare este ușor verzuie.

IONUL Fe^{2+}

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfat feros.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Fe^{2+} în soluții cu pH $> 4,5$ un precipitat negru de sulfură feroasă:

$$Fe^{2+} + S^{2-} = FeS$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și chiar în acid acetic:

$$FeS + 2\ H^+ = Fe^{2+} + H_2S$$

Prin ședere în aer umed, sulfura feroasă este transformată, ca urmare a unui fenomen de oxidarereducere, în compuși bazici ai fierului trivalent, anionul sulf fiind oxidat la sulf elementar.

În prezența H_2O_2 (sau alt agent oxidant), se formează hidroxidul feric, de culoare brună:

$$4\ FeS + 3\ O_2 + 6\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 4\ S$$

Hidrogenul sulfurat precipită ionul Fe^{2+} numai în soluții cu pH $> 4,5$ (mediu tamponat cu acetat de sodiu sau acetat de amoniu):

$$Fe^{2+} + H_2S + 2\ CH_3COO^- \rightleftharpoons FeS + 2\ CH_3COOH$$

În soluții mai acide, precipitarea nu are loc.

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Fe^{2+} un precipitat alb de hidroxid feros:

$$Fe^{2+} + 2\ HO^- = Fe(OH)_2$$

care se oxidează repede la hidroxid feric, culoarea devenind verde-brună sau brună:

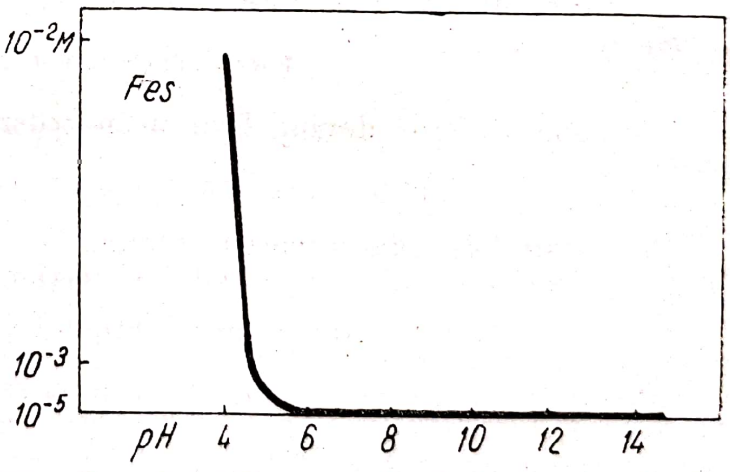


Fig. 49. — Solubilitatea sulfurii feroase în funcție de pH.

$$4\ Fe^{2+} + 6\ HO^- + O_2 + 2\ H_2O = 2\ Fe(OH)_2 \cdot 2Fe(OH)_3 \text{ verde-brun}$$

$$4\ Fe^{2+} + 8\ HO^- + O_2 + 2\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 \text{ brun}$$

Dacă se folosește un oxidant (H_2O_2, Cl_2, hipoclorit etc.), oxidarea se produce imediat:

$$2\ Fe(OH)_2 + H_2O_2 \longrightarrow 2\ Fe(OH)_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Hidroxidul feros începe să se formeze la pH 7,7 și nu se dizolvă în exces de reactiv (nu are caracter amfoter). În schimb se dizolvă ușor în acizi minerali și acid acetic (vezi domeniul de existență din fig. 50.).

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Fe^{2+} un precipitat de hidroxid feros:

$$Fe^{2+} + 2\ NH_4OH \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + 2\ NH_4^+$$

care trece ușor în $Fe(OH)_2 \cdot 2\ Fe(OH)_3$.

Din cauza amestecului tampon care se formează cu sarea de amoniu rezultată din reacție (NH_4^+ /NH_4OH), precipitarea nu este completă. Dacă se adaugă o sare de amoniu de la început și se lucrează în absența aerului, într-un curent de hidrogen (pentru a împiedica oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+}), precipitarea nu are loc; sarea de amoniu retrogradează disocierea hidroxidului de amoniu în așa măsură încît conținutul soluției în ioni HO^- scade sub concentrația necesară formării $Fe(OH)_2$ (nu se atinge valoarea pH de precipitare a hidroxidului feros).

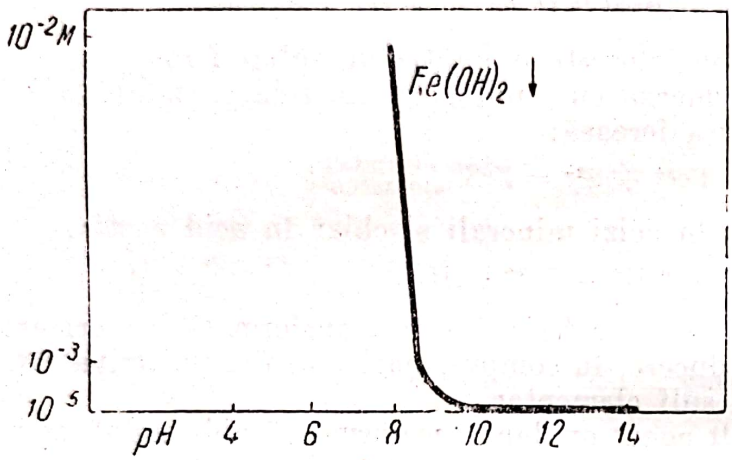


Fig. 50. — Solubilitatea hidroxidului feros în funcție de pH.

În condițiile obișnuite de lucru, chiar dacă reacția se execută în prezența sărurilor de amoniu, ionul Fe^{2+} este oxidat și se produce o tulbureală datorită $Fe(OH)_3$ format.

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Fe^{2+} un precipitat alb de carbonat feros:

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} = FeCO_3$$

Carbonatul feros devine brun prin ședere la aer, el fiind oxidat la $Fe(OH)_3$:

$$4\ FeCO_3 + O_2 + 6\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 4\ CO_2$$

5. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Fe^{2+} un precipitat alb, constituit dintr-un amestec de fosfat secundar și terțiar:

$$4\ Fe^{2+} + 5\ HPO_4^{2-} \rightleftharpoons FeHPO_4 + Fe_3(PO_4)_2 + 2\ H_2PO_4^-$$

Precipitarea nu este completă din cauză că se formează amestecul tampon $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$, care menține pH al soluției sub valoarea celui corespunzător precipitării totale (fosfații respectivi sînt solubili în acizi).

În prezența acetatului de sodiu se formează numai fosfatul terțiar:

$$3\ Fe^{2+} + 4\ HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Fe_3(PO_4)_2 + 2\ H_2PO_4^-$$
$$2\ H_2PO_4^- + 2\ CH_3COO^- = 2\ CH_3COOH + 2\ HPO_4^{2-}$$

6. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Fe^{2+} un precipitat galben-brun de cianură feroasă:

$$Fe^{2+} + 2\ CN^- = Fe(CN)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Cianura feroasă este solubilă în exces de reactiv, cu formare de ferocianură alcalină:

$$Fe(CN)_2 + 4\ CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Reacția se produce mai ușor în mediu alcalin:

$$Fe^{2+} + 2\ HO^- = Fe(OH)_2$$

$$Fe(OH)_2 + 6\ CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-} + 2\ HO^-$$

Dacă se acidulează soluția și se adaugă $FeCl_3$, se formează un precipitat albastru de ferocianură ferică (albastrul de Berlin), greu solubil în acizi:

$$3\ [Fe(CN)_6]^{4-} + 4\ Fe^{2+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

7. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Fe^{2+} în absența aerului (sau în prezența unui reducător, de exemplu $NaHSO_3$) un precipitat alb de ferocianură feropotasică (dacă Fe^{2+} este în cantitate mică):

$$Fe^{2+} + 2\ K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = FeK_2[Fe(CN)_6]$$

sau de ferocianură feroasă (dacă Fe^{2+} este în mare exces):

$$2\ Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_2[Fe(CN)_6]$$

În prezența aerului se formează întotdeauna un precipitat albastru deschis, deoarece fierul bivalent se oxidează parțial la fier trivalent, care formează cu ferocianura alcalină un precipitat albastru (albastru de Berlin):

$$4\ Fe^{2+} + O_2 + 2\ H_2O \rightleftarrows 4\ Fe(OH)^{2+}$$

$$4\ Fe(OH)^{2+} + 3\ K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4\ HO^- + 12\ K^+$$

8. *Fericianura de potasiu* formează cu ionul Fe^{2+} un precipitat albastru închis, voluminos, cunoscut sub numele de albastrul Turnbull. Precipitatul este un amestec de fericianură feroasă și ferocianură ferică, în care predomină prima combinație:

$$3\ Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3\ [Fe(CN)_6]_2$$

Pe lîngă această reacție principală, se produce o reacție secundară de oxidareredu cere între ionul Fe^{2+}-reducător-și ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ — oxidant:

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Cei doi ioni rezultați, neputînd coexista în stare liberă, reacționează între ei formînd ferocianura ferică:

$$4\ Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Reacția este foarte sensibilă. La concentrații mici de ioni Fe^{2+} se formează soluții coloidale.

Precipitatul este greu solubil; el poate fi dezagregat cu ajutorul hidroxizilor alcalini, cînd se formează hidroxizii fierului:

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6\ HO^- = 3\ Fe(OH)_2 + 2[Fe(CN)_4]^{3-}$$

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\ HO^- = 4\ Fe(OH)_3 + 3[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Scanned with OKEN Scanner

În mediu alcalin, hidroxidul feros este foarte ușor oxidat de ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ la $Fe(OH)_3$, așa încît amestecul final conține numai ferocianură:

$$Fe(OH)_2 + [Fe(CN)_6]^{3-} + HO^- = Fe(OH)_3 + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Reacția totală:

$$Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 20\ HO^- = 6\ Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 5\ [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Reacții de oxidoreducere. Agenții oxidanți (H_2O_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, $AgNO_3$, Cl_2 etc.) transformă ionul Fe^{2+} în Fe^{3+}. Oxidarea se poate realiza în mediu neutru, acid sau bazic. Oxidarea în mediu alcalin este în unele cazuri preferabilă (vezi reacția cu KCN)

$$2\ Fe^{2+} + H_2O_2 = 2\ Fe^{3+} + 2\ HO^-$$

$$Fe^{2+} + Ag^+ = Fe^{3+} + Ag$$

$$5\ Fe^{2+} + MnO_4^- + 8\ H^+ = Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

$$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

$$2\ Fe^{2+} + Cl_2 = 2\ Fe^{3+} + 2\ Cl^-$$

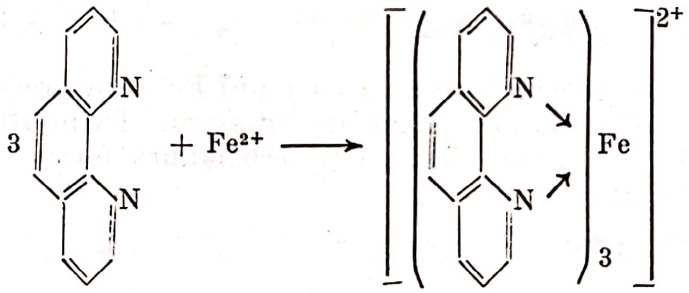
$$2\ Fe(OH)_2 + ClO^- + H_2O = 2\ Fe(OH)_3 + Cl^-$$

$$2\ Fe^{2+} + NO_3^- + 2\ H^+ = 2\ Fe^{3+} + NO_2^- + H_2O$$

$$Fe^{2+} + HNO_2 + H^+ = Fe^{3+} + NO + H_2O$$

Reactivi organici

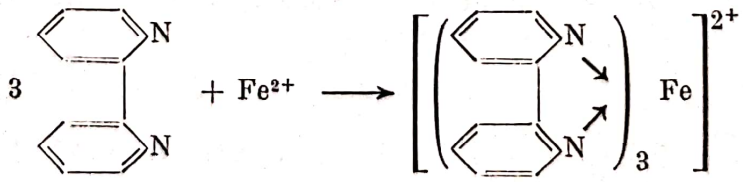
1. *o-fenantrolina* formează cu ionul Fe^{2+} un complex colorat în roșu intens de o-fenantrolină feroasă:



Ionul Fe^{3+} formează un complex de culoare albastră.

Reactivul se folosește în soluție apoasă 0,5%.

2. *α, α' dipiridilul* formează cu ionul Fe^{2+} (la pH ~ 4,5) un complex colorat în roșu:

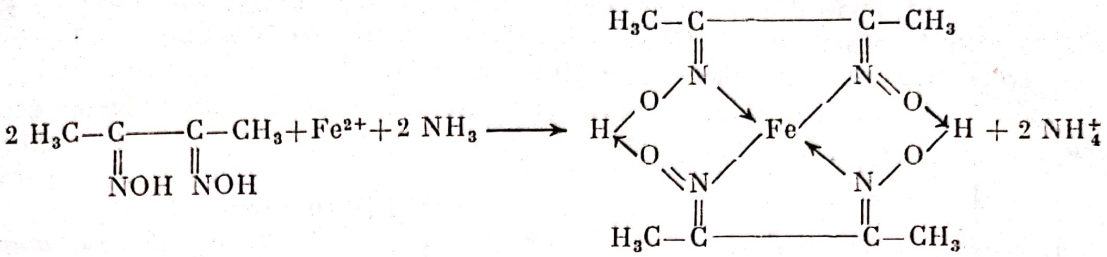


Reactivul se folosește în soluție clorhidrică 2%.

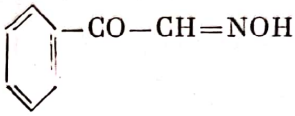
3. *α-dimetilglioxima*[1] (soluție alcoolică 1%) formează cu ionul Fe^{2+} un complex solubil roșu-închis.

[1] *Ciugaev L.* și *Orelkin B.* (1915).

Reacția se execută în mediu amoniacal și în prezența tartraților pentru a complexa ionul Fe^{3+} eventual prezent.



4. *Izonitrozoacetofenona*



formează cu ionul Fe^{2+} un complex colorat în albastru.

IONUL Fe^{3+}

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură ferică.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Fe^{3+}, în soluții neutre, un precipitat negru de sulfură ferică [1]:

$$2\ Fe^{3+} + 3\ S^{2-} = Fe_2S_3$$

Precipitatul este ușor solubil în acizi minerali și în acid acetic:

$$Fe_2S_3 + 6\ H^+ = 2\ Fe^{3+} + 3\ H_2S$$

Ionii ferici formați reacționează imediat cu H_2S, fiind reduși la ioni feroși, așa încît prin dizolvarea sulfurii ferice în acizi se obține sarea feroasă:

$$Fe_2S_3 + 4\ H^+ \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + S + 2\ H_2S$$

Sulfura ferică, deși puțin solubilă, hidrolizează descompunîndu-se cu încetul:

$$Fe_2S_3 + 6\ H_2O \rightleftharpoons 2\ Fe(OH)_3 + 3\ H_2S$$

Această reacție este accelerată prin încălzire la fierbere.

Hidrogenul sulfurat nu precipită cu ionul Fe^{3+} în soluții acide, deoarece are loc un fenomen redox:

$$2\ Fe^{3+} + H_2S = S + 2\ Fe^{2+} + 2H^+$$

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Fe^{3+} un precipitat roșu-brun, gelatinos, de hidroxid feric:

$$Fe^{3+} + 3\ HO^- = Fe(OH)_3$$

---

[1] J. N. Stockes a arătat că nu se formează un amestec de FeS + S, așa cum s-a crezut multă vreme.

În prezența substanțelor care formează ușor complecși cu ionul Fe^{3+} (acizii tartric, citric, fosforic etc.), hidroxidul feric nu precipită.

Hidroxidul feric începe să se formeze la pH 2,2 (soluție 10^{-2} m). El poate rămîne în stare coloidală pînă la pH $\sim$ 7; în soluții puternic alcaline poate trece din nou în stare coloidală (parțial).

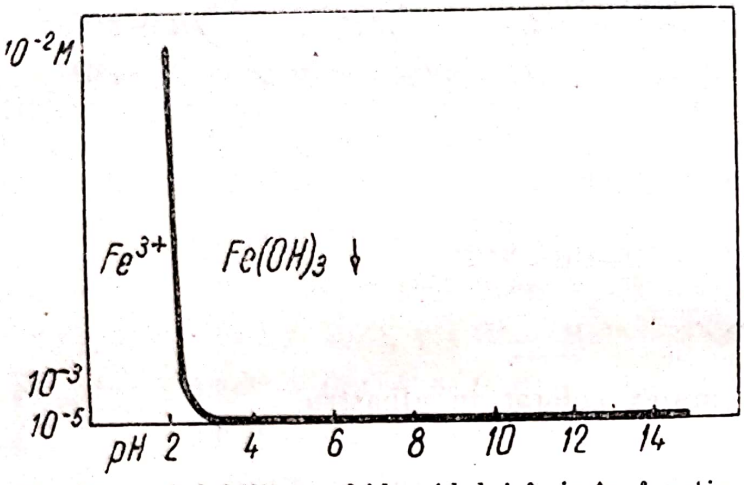


Fig. 51. — Solubilitatea hidroxidului feric în funcție de pH.

Hidroxidul feric este parțial solubil în exces mare de reactiv, ușor solubil în acizi.

3. *Hidroxidul de amonii* formează cu ionul Fe^{3+} un precipitat roșu-brun, gelatinos, de hidroxid feric:

$$Fe^{3+} + 3\ NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

Sărurile de amoniu care rezultă din reacție determină coagularea precipitatului coloidal.

Precipitarea cu NH_4OH este completă (deosebire de Fe^{2+}); de aceea, în mersul general al analizei calitative, ionul Fe^{2+} trebuie să fie oxidat la Fe^{3+} înainte de a se trece la separarea lui de alți cationi.

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Fe^{3+} un precipitat roșu brun de hidroxid feric (se admite că s-ar forma și un carbonat bazic):

$$CO_3^{2-} + 2\ HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + 2\ HO^-$$

$$Fe^{3+} + 3\ HO^- = Fe(OH)_3$$

5. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Fe^{3+} un precipitat gălbui de fosfat feric terțiar:

$$Fe^{3+} + 2\ HPO_4^{2-} \rightleftarrows FePO_4 + H_2PO_4^-$$

Reacția este reversibilă; pentru ca precipitarea să fie completă, se folosește exces de reactiv sau se adaugă acetat de sodiu:

$$H_2PO_4^- + CH_3COO^- = HPO_4^{2-} + CH_3COOH$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali, foarte greu solubil în acid acetic.

6. *Acetații alcalini* (sau de amoniu) formează cu ionul Fe^{3+}, la rece, un complex solubil colorat în brun:

$$3\ Fe^{3+} + 9\ CH_3COO^- + 2\ H_2O = \left[Fe_3^{(OH)_2}_{(CH_3COO)_6}\right] CH_3COO + 2\ CH_3COOH$$

Prin diluare și încălzire, complexul se descompune hidrolitic, precipitînd acetatul bazic de fier:

$$\left[Fe_3^{(OH)_2}_{(CH_3COO)_6}\right] CH_3COO + 4\ H_2O \rightleftarrows 3\ CH_3COO{-}Fe\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4\ CH_3COOH$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția este împiedicată de prezența unei cantități mari de ioni Cr^{3+}; în schimb, cînd acest ion se găsește în cantitate mică, el este antrenat împreună cu fierul în precipitat (fenomenul de coprecipitare).

7. *Tiosulfatul de sodiu* formează întîi un complex solubil, colorat în violet:

$$Fe^{3+} + 2\ S_2O_3^{2-} = [Fe(S_2O_3)_2]^-\ ^1$$

Acest complex nu este stabil; printr-un fenomen redox se transformă în tetrationat și Fe^{2+}, incolor:

$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} = 2\ Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}$$

8. *Cianura de potasiu* formează cu ionul Fe^{3+} un precipitat roșu-brun de hidroxid feric:

$$Fe^{3+} + 3\ CN^- + 3\ H_2O = Fe(OH)_3 + 3\ HCN$$

Hidroxidul feric se formează datorită ionilor HO^- rezultați din hidroliza cianurii.

Precipitatul este ușor solubil în exces de reactiv, cu formarea fericianurii alcaline:

$$Fe(OH)_3 + 6\ CN^- = [Fe(CN)_6]^{3-} + HO^-$$

Prin acidulare și tratare cu $FeSO_4$, se formează albastrul Turnbull.

9. *Tiocianații alcalini* sau de amoniu formează cu ionul Fe^{3+} un complex solubil, de culoare roșie-sînge[2]:

$$Fe^{3+} + 3\ SCN^- = [Fe(SCN)_3]$$
$$Fe(SCN)_3 + 3\ SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

Compușii pot fi extrași din apă cu alcool izoamilic + eter sau alți solvenți organici.

Reacția este împiedicată de prezența ionului Hg^{2+} (cînd se formează $Hg(SCN)_2$, al cărui produs ionic este mai mic decît al tiocianatului feric), a acizilor oxalic, tartric, pirofosforic, a fluorurilor etc.

10. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Fe^{3+} un precipitat albastru, cunoscut sub numele de albastru de Berlin. Precipitatul este un amestec de triferocianură tetraferică și ferocianură fero-potasică, în care predomină primul compus:

$$4\ Fe^{3+} + 3\ [Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Alături de această reacție principală are loc o reacție secundară redox:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN_6)]^{4-} = Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Apoi ionii rezultați reacționează între ei:

$$Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} + K^+ = FeK[Fe(CN)_6]$$

Precipitatul este solubil în acizii oxalic și tartric. Acizii concentrați descompun complecșii.

---

[1] Unii autori dau formula $[Fe_2(S_2O_3)]^{4+}$ pentru complexul colorat în violet.

[2] Babko A. K. admite că s-ar forma o serie de compuși: $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, $[Fe(SCN)_4]^-$, $[Fe(SCN)_5]^{2-}$, ceea ce explică de ce la adăugare de reactiv în cantitate mai mare, culoarea se intensifică (*Dokl. Akad. Nauk.* U.R.S.S., 1946, nr. 52, p. 37.)

Scanned with OKEN Scanner

11. *Fericianura de potasiu* formează cu ionul Fe^{3+} o coloraţie brună:

$$Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = Fe[Fe(CN)_6]$$

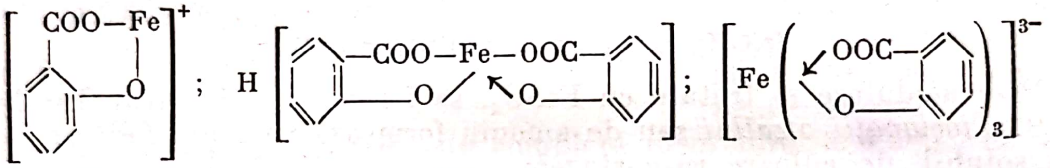
12. *Reacţii de oxidare-reducere*

Ionul Fe^{3+} este oxidant slab (sistemul $Fe^{3+} + e \rightleftarrows Fe^{2+}$ are $E_o = 0{,}76$ v). El poate fi redus la ion Fe^{2+}:

$$2\,Fe^{3+} + H_2S = 2\,Fe^{2+} + S + 2\,H^+$$
$$2\,Fe^{3+} + 2I^- = 2\,Fe^{2+} + I_2$$
$$2\,Fe^{3+} + H_2(SnCl_4) + 2\,Cl^- = 2\,Fe^{2+} + H_2(SnCl_6)$$
$$2\,Fe^{3+} + 2\,H = 2\,Fe^{2+} + 2\,H^+$$

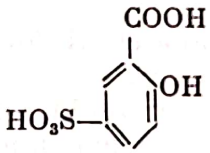
Reactivii organici. Ionul Fe^{3+} manifestă tendinţa de a forma combinaţii complexe (chelate) cu diferiţi reactivi organici. Astfel:

1. *Acidul salicilic*[1] formează cu ionul Fe^{3+} complecşi coloraţi diferit, în funcţie de valoarea pH al soluţiei. În mediu acid, la pH ~ 1, se formează un complex colorat în violet (I), iar la pH ~ 4 un complex colorat în roşu-portocaliu (II); în mediu alcalin, la pH ~ 9, se formează un complex colorat în galben (III):



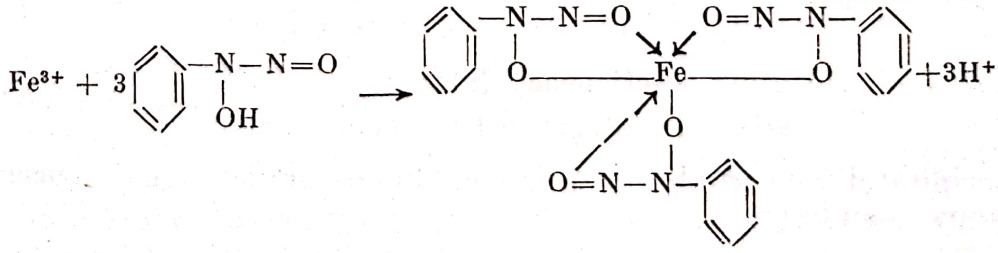
(I) (II) (III)

2. *Acidul sulfosalicilic* (acidul 2-hidroxi-5-sulfobenzoic).



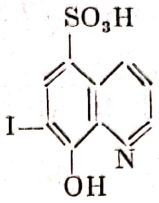
formează cu ionul Fe^{3+} complecşi coloraţi diferit, în funcţie de pH al soluţiei. Astfel, în soluţii cu pH ~ 2, se formează un complex colorat în roşu purpuriu, la pH ~ 5 un complex brun, iar în soluţie cu pH ~ 10 un complex galben. Formulele acestora sînt probabil identice cu ale complecşilor formaţi de acidul salicilic.

3. *Cupferona* formează cu ionul Fe^{3+} un complex de culoare roşie, greu solubil în apă şi în acizi. Precipitatul este solubil în eter, iar hidroxizii alcalini şi de amoniu descompun complexul, cu formare de $Fe(OH)_3$:

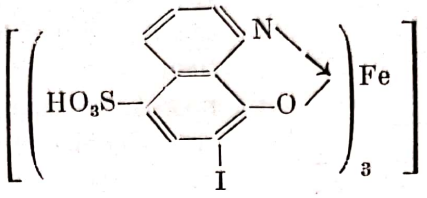


[1] Într-o lucrare recentă *Alimarin I. P., Kuznețov D. I.* au introdus un nou reactiv, acidul O. oxibenzensulfonic, care reacţionează cu ionul Fe la fel ca acidul salicilic (*Dokl. Aakad. Nauk.* U.R.S.S. 1960, vol. 131, nr. 4, p. 821).

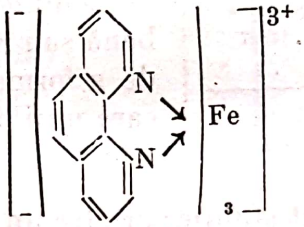
4. *Ferona* (Acidul 7-iodo-8 hidroxichinolin 5-sulfonic).



formează cu Fe^{3+} un complex solubil colorat în verde (pH $\sim$ 2,6).



5. *o-fenantrolina* formează cu ionul Fe^{3+} un complex colorat în albastru (deosebire de Fe^{2+}, care formează un complex roșu intens).



COBALTUL Co

Greutatea atomică 58,94.
Numărul de ordine 27, grupa a VIII-a, perioada 4.
Straturile de electroni: 2, 8, 15, 2.
Valența: II, III, (IV).
Raza ionului Co^{2+} = 0,82 Å.

Cobaltul are trei trepte de valență: II, III și IV (foarte rar); prin eliminarea celor doi electroni din stratul exterior, el formează ionul Co^{2+}, iar prin eliberarea a trei electroni, din care unul din stratul penultim incomplet, formează ionul Co^{3+}. La treapta de valență IV există în CoO_2, asemănător MnO_2.

Ionii Co^{2+} și Co^{3+} au stratul periferic de 18 electroni incomplet, ceea ce le imprimă o serie de proprietăți.

Ionul Co^{2+}, de culoare roz, este hidratat $[Co(H_2O)_6]^{2+}$. Toate combinațiile cobaltului hidratate sînt roz, pe cînd cele anhidre sînt albastre. În legătură cu aceasta, este de observat că, la tratarea unei soluții apoase, conținînd ionul de cobalt, cu un deshidratant, sau la încălzire, se produce o schimbare de culoare, consecință a unei schimbări de structură a ionului hidratat:

$$\underset{\text{roz}}{[Co(H_2O)_6]Cl_2}\,; \qquad \underset{\text{albastru}}{[Co(H_2O)_4Cl_2]\,2\,H_2O}$$

Oxidul CoO, de culoare verde-cenușie, este insolubil în apă. Hidroxidul corespunzător începe să se formeze la un pH $\sim$ 7,5 (de fapt se formează un amestec de săruri bazice și hidroxid cobaltos). Are caracter bazic destul

de pronunțat, din care cauză sărurile corespunzătoare hidrolizează puțin. El este instabil la aer, colorîndu-se în brun ca urmare a unui fenomen de oxidare.

Ionul Co^{2+} are tendința de a forma compuși greu solubili (de culoare roză, sau albastră). Sulfura de cobalt există în mai multe stări (polimorfism), care diferă între ele și prin solubilitate.

Tabelul XIX

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor combinații greu solubile ale ionului Co^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	p_s
$Co(OH)_2$	$3{,}7 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-16}$
$CoCO_3$	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-12}$
$CoS\alpha$	$8{,}3 \cdot 10^{-12}$	$7{,}0 \cdot 10^{-23}$
$CoS\gamma$	$4{,}4 \cdot 10^{-14}$	$1{,}9 \cdot 10^{-27}$
CoC_2O_4	—	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$
$Co(CN)_2$	—	$1{,}58 \cdot 10^{-8}$
$(CoPy_4)(SCN)_2$	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$

De asemenea, ionul Co^{2+} are tendința de a forma combinații complexe: amine complexe (nestabile, care trec ușor în cobaltiamine), tiocianați complecși etc. Este de subliniat că acești complecși sînt colorați diferit, datorită unei structuri diferite.

Ionul Co^{3+} nu există decît în mediu foarte acid și, mai ales, sub formă de complecși, de culoare albastră, galbenă sau roșie. Acest ion are tendința de a forma numeroși complecși, dintre care unii foarte stabili; de exemplu $[Co(CN)_6]^{3-}$. Sînt stabili și unii complecși oxalici, cobaltiazotiți, precum și unele cobaltiamine etc.

Sărurile cobaltice nu sînt stabile; are loc un fenomen de autooxireducere lentă în Co^{2+} și CoO_2. Acesta din urmă reacționează repede cu apa, punînd oxigen în libertate.

Cobaltul este un metal destul de activ ($E_0 = -0{,}28$ v), dizolvîndu-se în HCl și HNO_3 diluați (HNO_3 concentrat și H_2SO_4 pasivizează metalul). Este un reducător mai puternic decît nichelul ($E_0 = -0{,}25$ v).

Cationul Co^{2+} poate fi oxidat destul de ușor la Co^{3+}, mai ales dacă acesta din urmă se complexează (deosebire de nichel):

Cationul Co^{3+} este un oxidant puternic:

Sistemul redox $Co^{3+} + e \rightleftarrows Co^{2+}$ are $E_0 = 1{,}84$ v.

IONUL Co^{2+}

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile cobaltului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Combinațiile cobaltului calcinate pe cărbune, în amestec cu carbonați alcalini, sînt reduse la metal (cenușiu); metalul rămas ca reziduu prezintă proprietăți magnetice. Prin dizolvarea în amestec cloroazotic ($HNO_3 + HCl$) și evaporarea soluției, se obține sarea de cobalt albastră ($CoCl_2$).

— Perlele de borax și fosfor sînt albastre, atît în flacăra oxidantă, cît și cea reducătoare (culoarea sărurilor anhidre de cobalt). Dacă sînt ținute vreme îndelungată în flacăra reducătoare, culoarea virează în cenușiu.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de clorură de cobalt.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Co^{2+} un precipitat negru de sulfură de cobalt:

$$Co^{2+} + S^{2-} = CoS$$

Sulfura de cobalt precipită la pH 4,5—4,8. Se formează cele două modificaţii, α şi β (dimorfism), dar forma α, solubilă în acizi, trece imediat în forma β greu solubilă în acizi, uşor solubilă în amestecuri de $HCl + HNO_3$, $HCl + KClO_3$ etc.:

$$3\,CoS + 6\,HCl + 2\,HNO_3 = 3\,CoCl_2 + 3\,S + 2\,NO + 4\,H_2O$$

$$3\,CoS + 6\,HCl + KClO_3 = 3\,CoCl_2 + KCl + 3\,S + 3\,H_2O$$

Hidrogenul sulfurat nu precipită ionul Co^{2+}, din soluţii acide cu pH < 4,5, dar precipitarea are loc în soluţii tamponate cu acetat de sodiu.

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Co^{2+} un precipitat de culoare albastră, alcătuit din săruri bazice:

$$Co^{2+} + HO^- + Cl^- = Co\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

Un exces de reactiv duce la formarea hidroxidului cobaltos de culoare roz-roşie:

$$Co\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HO^- = Co(OH)_2 + Cl^-$$

Hidroxidul de cobalt începe să precipite la pH = 7,5 (din soluţie 10^{-2} m).

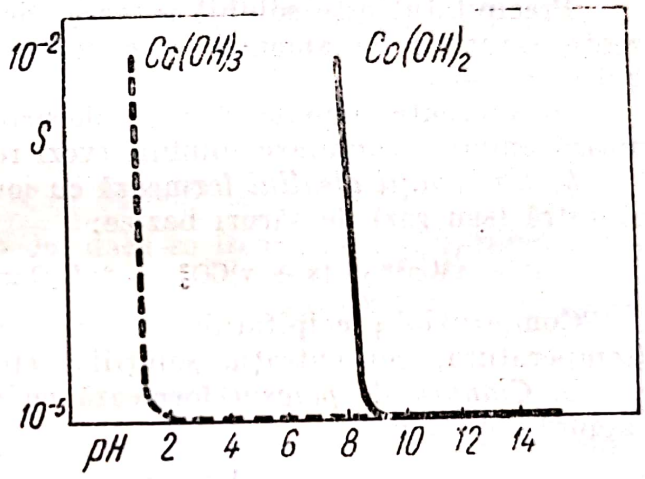


Fig. 52. — Solubilitatea hidroxizilor de cobalt în funcţie de pH.

La aer, precipitatul de hidroxid cobaltos se colorează încet în brun (oxidare parţială la hidroxid cobaltic); pH de formare a $Co(OH)_3 \sim 1$:

$$4\,Co(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Co(OH)_3$$

Oxidarea poate avea loc imediat, dacă se foloseşte un oxidant (H_2O_2, Cl_2, Br_2 etc.):

$$2\,Co(OH)_2 + H_2O_2 = 2\,Co(OH)_3$$

Hidroxidul de cobalt poate fi oxidat repede chiar cu un oxidant slab (deosebire de nichel).

Hidroxidul de cobalt se dizolvă în soluţii concentrate de hidroxizi alcalini, cu formarea cobaltiţilor de culoare albastră:

$$Co(OH)_2 + 2\,HO^- = [Co(OH)_4]^{2-}$$ (deosebire de nichel)

Precipitarea ionului Co^{2+} ca hidroxid nu are loc în prezenţa tartraţilor etc., cu care formează complecşi solubili.

Sărurile bazice şi hidroxidul de cobalt se dizolvă în amoniac, în prezenţa sărurilor de amoniu, formînd o ammină complexă de culoare galbenă:

$$Co(OH)Cl + 5\,NH_3 + NH_4Cl = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + H_2O$$

$$Co(OH)_2 + 4\,NH_3 + 2\,NH_4Cl = [Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Ammina complexă este puțin stabilă ($K_{inst.} = 8.10^{-6}$); ea trece treptat prin ședere la aer, sau imediat în prezența unui oxidant, în ammina complexă roșie-vișinie a cobaltului trivalent:

$$4\,[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 4\,Cl^- + 4\,NH_4^+ = 4\,[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2\,H_2O + 8\,NH_3$$

$$2\,[Co(NH_3)_6]^{2+} + H_2O_2 + 2\,NH_4^+ + 2\,Cl^- = 2[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 4\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Ammina complexă a cobaltului trivalent este foarte stabilă ($K_{inst.} = 6 \cdot 10^{-36}$).

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Co^{2+}, în absența sărurilor de amoniu, săruri bazice de culoare albastră:

$$Co^{2+} + HO^- + Cl^- \rightleftarrows Co(OH)Cl$$

Precipitatul este solubil în exces de hidroxid de amoniu, sau în prezența sărurilor de amoniu (care măresc aciditatea soluției ca urmare a hidrolizei lor).

În prezența amoniacului și clorurii de amoniu, sărurile bazice formează ammine complexe solubile (vezi reacția cu hidroxizi alcalini).

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Co^{2+} un precipitat de culoare albastră (sau roz) de săruri bazice:

$$(x + y)Co^{2+} + (x + y)CO_3^{2-} + 2yH_2O \rightleftarrows [Co(OH)_2]_x \cdot (CoCO_3)_y + xCO_2$$

Compoziția precipitatului variază în funcție de condițiile de lucru (temperatură, concentrația soluțiilor etc.)

5. *Cianura de potasiu* formează cu ionul Co^{2+} un precipitat roz de cianură cobaltoasă:

$$Co^{2+} + 2\,CN^- = Co(CN)_2$$

Precipitatul este solubil în exces de reactiv, cu formarea cianurii complexe de culoare brună:

$$Co(CN)_2 + 4\,CN^- = [Co(CN)_6]^{4-}$$

Prin oxidare cu apă oxigenată, apă de clor, apă de brom sau chiar sub influența oxigenului din aer, acest complex trece în cobalticianură complexă de culoare galbenă:

$$2\,[Co(CN)_6]^{4-} + Cl_2 = 2\,[Co(CN)_6]^{3-} + 2\,Cl^-$$

Complexul $[Co(CN)_6]^{3-}$ este foarte stabil (deosebire de cel al nichelului); el nu poate fi descompus de apa de clor sau alt oxidant, nici în mediu acid, nici în mediu alcalin.

Ionul complex $[Co(CN)_6]^{3-}$ formează cu unii cationi din grupele a II-a și a III-a analitice precipitate greu solubile colorate caracteristic.

6. *Ferocianura de potasiu* precipită ionul Co^{2+} sub formă de ferocianură de cobalt de culoare verzuie.

$$2\,Co^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Co_2[Fe(CN)_6]$$

7. *Tiocianații alcalini sau de amoniu* în soluții concentrate formează cu ionul Co^{2+} un complex solubil (cobaltotiocianatul alcalin sau de amoniu), de culoare albastră ca cerul:

$$Co^{2+} + 4\,SCN^- \rightleftarrows [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se întrebuințează reactivul în soluție concentrată; dacă se folosesc soluții diluate de reactiv, echilibrul de mai sus se deplasează spre stînga și apare culoarea roz a sării cobaltoase. Reacția este mai sensibilă în mediu neapos și, de aceea, complexul se extrage cu un amestec de alcool izoamilic și eter, sau cu acetonă; stratul alcool-eter se colorează în albastru (complexul este mult mai stabil în mediu neapos).

Ionul Fe^{3+} împiedică reacția, din care cauză acesta trebuie trecut în complex cu acetat de sodiu, acid fosforic sau fluoruri solubile.

8. *Azotitul de potasiu* în soluție acetică (pH∼4) formează cu ionul Co^{2+} un precipitat galben, microcristalin, de cobaltinitrit de potasiu:

$$Co^{2+} + 2\ NO_2^- = Co(NO_2)_2$$

$$2\ NO_2^- + 2\ CH_3COOH = 2\ HNO_2 + 2CH_3COO^-$$

$$Co(NO_2)_2 + 2\ HNO_2 = Co(NO_2)_3 + NO + H_2O$$

$$Co(NO_2)_3 + 3\ NO_2^- + 3\ K^+ = K_3[Co(NO_2)_6]$$

Reacția totală:

$$Co^{2+} + 7\ NO_2^- + 2\ H^+ + 3\ K^+ = K_3[Co(NO_2)_6] + NO + H_2O$$

Precipitatul se depune mai repede, dacă se freacă pereții eprubetei cu o baghetă.

9. *Reacția Korenmann. Mercuritiocianatul de amoniu*[1] precipită ionul Co^{2+} sub formă de complex albastru:

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Co[Hg(SCN)_4]$$

Prezența ionului Zn^{2+} sensibilizează reacția, formîndu-se o sare dublă:

$$Co^{2+} + Zn^{2+} + 2[Hg(SCN)_4]^{2-} = Co[Hg(SCN)_4]\cdot Zn[Hg(SCN)_4]$$

10. *Reacții de oxidare reducere*

Sistemul redox Co^{2+}—e $\rightleftarrows$ Co^{3+} are $E_o = 1{,}84$ v.

Valoarea potențialului normal arată că ionul Co^{2+} este ușor oxidabil și ionul Co^{3+} este un oxidant puternic.

Oxidarea ionului Co^{2+} are loc chiar la aer, mai ales în mediu alcalin (vezi reacțiile redox de la punctele 2 și 5).

Reactivi organici. Ionii Co^{2+} și Co^{3+} formează complecși interni, colorați caracteristic, cu reactivii de mai jos:

1. *Piridina* în prezența tiocianatului de potasiu formează cu ionul Co^{2+} un precipitat cristalin de culoare roz (reacția G. Spacu):

$$Co^{2+} + 2\ SCN^- + 4\ C_5H_5N = [Co(C_5H_5N)_4](SCN)_2$$

Reacția se execută astfel: 1—2 ml soluție de cercetat se tratează cu 0,5 g KSCN, se încălzește la fierbere și apoi se adaugă cîțiva ml piridină; prin răcire se depun cristale roz.

Reacția este împiedicată de ionii Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}.

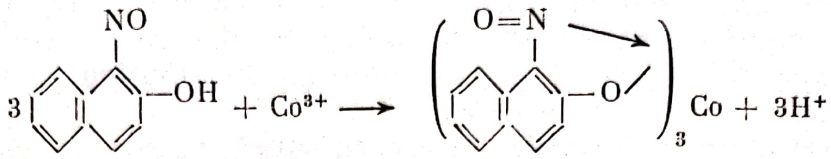
2. *α-nitrozo-β-naftolul (reactivul Ilinski)*[2] formează cu ionul Co^{3+}, în mediu clorhidric, un precipitat foarte greu solubil, voluminos, de culoare roșie-purpurie.

---

[1] *Schoorl* N. — *Z. anal. Chem.* 1909, nr. 48 p. 211, *Korenmann* I. M. — *Z. anal. Chem.*, 1933, nr. 95, p. 44.

[2] *Ilinski. Ber.* 1884, nr. 17, p. 2592.

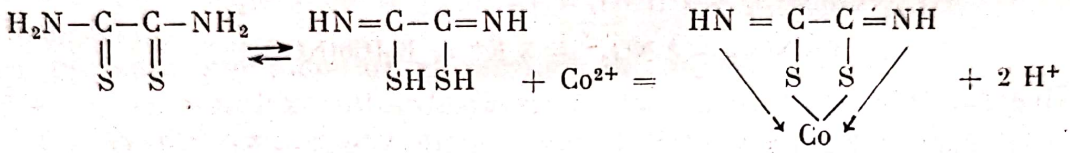
Reactivul oxidează întîi Co^{2+} la Co^{3+} și apoi are loc formarea complexului intern:



Precipitatul format este practic insolubil în acizi și baze slabe; este solubil în alcool, eter acetic, cloroform, piridină etc. (a nu se încălzi precipitatul).

Reacția este împiedicată de ionii Fe^{3+}, Cu^{2+}, Bi^{3+}, Ag^{+} etc.

3. *Acidul rubeanic*[1] formează cu ionul Co^{2+} un precipitat de culoare galbenă-brună:



Reacția se execută în prezența acetatului de sodiu.

NICHELUL NI

Greutatea atomică 58,69.
Numărul de ordine 28, grupa a VIII-a, perioada 4.
Straturile de electroni: 2, 8, 16, 2.
Valența: II, III, (IV).
Raza ionului Ni^{2+} 0,78 Å.

Nichelul funcționează la mai multe trepte de valență, dar nu formează decît un singur ion: Ni^{2+}. Ionul Ni^{3+} nu se cunoaște.

Ionul Ni^{2+}, de culoare verde, este hidratat $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. El are stratul periferic de 18 electroni incomplet.

NiO este de culoare verde-cenușie, insolubil în apă. Hidroxidul nichelos $Ni(OH)_2$, de culoare verde, se formează la pH 7,2 (în realitate se formează un amestec de hidroxid și săruri bazice).

Ionul Ni^{2+} formează numeroși complecși, în care are numărul de coordinație 4 sau 6. Stabilitatea complecșilor este mai mică decît a celor formați de ionul Co^{2+}, deși între nichel și cobalt există o mare asemănare, neîntîlnită la alte elemente aparținînd aceleiași perioade. Complexul cianic este destul de stabil. În mediu alcalin, oxidanții (Cl_2, Br_2 etc.) distrug acest complex precipitînd hidroxidul nichelic (deosebire de cobalt).

Tabelul XX

Constantele de instabilitate a unor ioni complecși ai nichelului

Ionul complex	Constanta de instabilitate
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$1{,}86 \cdot 10^{-9}$
$[Ni(C_2O_4)_2]^{2-}$	$2{,}3 \cdot 10^{-8}$
$[Ni(CN)_4]^{2-}$	$3{,}0 \cdot 10^{-16}$
$[Ni\ EDTA]^{2-}$	$3{,}54 \cdot 10^{-19}$
$[Ni\ NTA]^{-}$	$5{,}5 \cdot 10^{-12}$
$[Ni(P_2O_7)_2]^{6-}$	$6{,}5 \cdot 10^{-8}$

[1] *P. Rây — Z. anal. Chem.*, 1930, nr. 79, p. 94.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul Ni^{2+} formează numeroase combinaţii greu solubile, dintre care cele mai greu solubile sînt sulfura, feri- şi ferocianurile.

Sulfura de nichel precipită la pH 3,6 — 4,8. Prin stabilitatea ei, sulfura de nichel se apropie de sulfurile elementelor aparţinînd grupelor I şi a II-a analitice.

Combinaţiile Ni^{III} şi Ni^{IV} nu sînt stabile; ele reacţionează cu apa şi pun oxigen în libertate.

Potenţialul normal al nichelului (E_o = — 0,23 v) arată că el poate fi dizolvat în acizi diluaţi (HCl, H_2SO_4 etc.); dizolvarea are loc cu încetul. Acidul azotic concentrat pasivizează nichelul.

Tabelul XXI

Solubilitatea şi produsul de solubilitate a unor compuşi greu solubili ai Ni^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_s
$NiCO_3$	$3{,}7\cdot10^{-4}$	$1{,}4\cdot10^{-7}$
$Ni(OH)_2$	$1{,}6\cdot10^{-5}$	$1{,}6\cdot10^{-14}$
$NiS\alpha$	$5{,}5\cdot10^{-11}$	$3{,}0\cdot10^{-21}$
$NiS\beta$	$1{,}0\cdot10^{-13}$	$1{,}0\cdot10^{-26}$
$NiS\gamma$	$1{,}0\cdot10^{-14}$	$2{,}0\cdot10^{-28}$
NiC_2O_4		$1{,}0\cdot10^{-7}$
$[NiPy_4](SCN)_2$	$4{,}77\cdot10^{-3}$	$4{,}34\cdot10^{-7}$

Ni^{II} nu poate fi oxidat la Ni^{III} decît de către oxidanţi energici, cum sînt apa de clor, apa de brom etc. (deosebire de cobalt).

IONUL Ni^{2+}

Reacţii pe cale uscată

— Combinaţiile nichelului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Combinaţiile nichelului calcinate pe cărbune, în amestec cu un carbonat alcalin, sînt reduse la metal (fluturaşi cenuşii strălucitori). Dacă reziduul metalic se tratează întîi cu HNO_3 diluat, apoi cu HCl concentrat şi soluţia obţinută se evaporă aproape la sec, se formează cristalele verzi ale sării de nichel.

— Perlele de borax sau de fosfor sînt colorate în flacăra oxidantă în brun, iar în flacăra reducătoare în cenuşiu (se separă metalul).

Reacţii pe cale umedă: Se foloseşte o soluţie de clorură de nichel.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat negru de sulfură de nichel:

$$Ni^{2+} + S^{2-} = NiS$$

Sulfura de nichel începe să se formeze la pH ~ 3,6.

Hidrogenul sulfurat precipită ionul Ni^{2+} numai în soluţii tamponate cu acetat de sodiu.

Se cunosc trei modificaţii ale sulfurii de nichel: $NiS\alpha$, $NiS\beta$ şi $NiS\gamma$, care diferă între ele prin solubilitatea în acizi. Astfel, la început se formează modificaţia α (la pH $\geqslant$ 3,6), uşor solubilă în acizi; aceasta trece imediat în formele β şi γ, greu solubile în acizi.

Sulfura de nichel are tendinţa de a trece în stare coloidală mai ales prin şedere în prezenţa unui exces de sulfură de amoniu.

Din această cauză, la precipitarea Ni^{2+}, se recomandă să se folosească următoarea tehnică: soluţia sării de nichel se încălzeşte la fierbere, se acidulează cu acid clorhidric, apoi se neutralizează cu amoniac, după care se adaugă NH_4Cl şi sulfură de amoniu în exces.

Scanned with OKEN Scanner

Totuși , la separarea cationilor grupei a III-a, filtratul este uneori colorat în brun, ceea ce dovedește că el conține sulfura de nichel coloidală (sol); în acest caz, se adaugă cîteva picături CH_3COOH și se încălzește la fierbere (acidul ca și căldura coagulează coloidul).

Sulfura de nichel este solubilă într-un amestec cloro-azotic:

$$3\ NiS + 2\ HNO_3 + 6\ HCl = 3\ NiCl_2 + 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

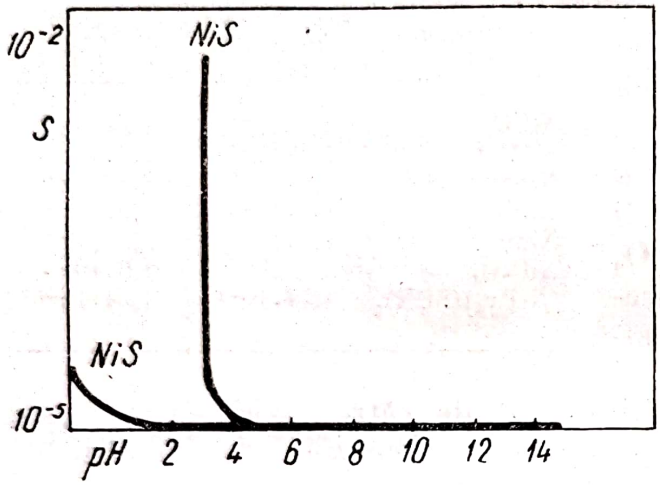


Fig. 53. — Solubilitatea sulfurii de nichel (II) în funcție de pH.

Se dizolvă de asemenea, în amestec $KClO_3 + HCl$:

$$3\ NiS + KClO_3 + 6HCl = 3\ NiCl_2 + 3\ S + KCl + 3\ H_2O$$

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat verde-deschis de hidroxid nichelos:

$$Ni^{2+} + 2\ HO^- = Ni(OH)_2$$

Se admite că o dată cu hidroxidul se precipită întotdeauna și săruri bazice (cantități variabile):

$$Ni^{2} + HO^- + Cl^- = Ni\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

Hidroxidul de nichel începe să precipite la pH 7,2; precipitatul este insolubil în exces de reactiv.

Hidroxidul de nichel este solubil în amoniac, cu formarea unei ammine complexe de culoare albastră:

$$Ni(OH)_2 + 4\ NH_3 + 2\ NH_4^+ = [Ni(NH_3)_6]^{2-} + 2\ H_2O$$

Oxidanții mai energici, cum sînt Cl_2, Br_2 în mediu alcalin, transformă $Ni(OH)_2$ în $Ni(OH)_3$ de culoare brună:

$$2\ Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2\ HO^- = 2\ Ni(OH)_3 + 2\ Cl^-$$

Apa oxigenată nu poate să oxideze Ni^{II} la Ni^{III} (deosebire de cobalt).

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat verde-deschis, de săruri bazice:

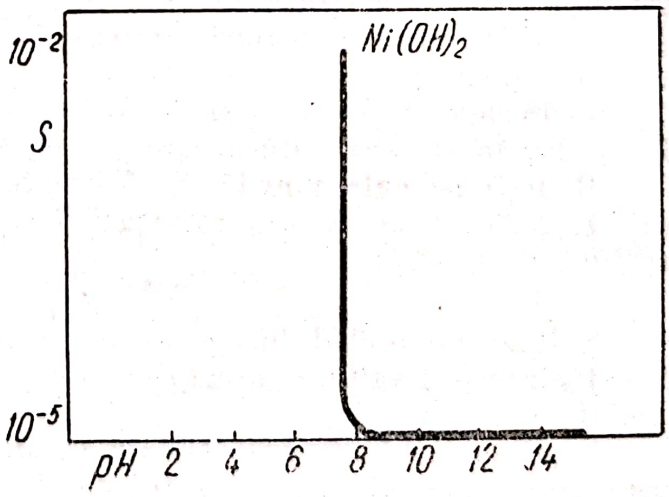


Fig. 54. — Solubilitatea hidroxidului de nichel (II) în funcție de pH.

$$Ni^{2+} + NH_4OH + Cl^- \rightleftharpoons Ni\begin{matrix}OH\\\\Cl\end{matrix} + NH_4^+$$

Reacția este reversibilă din cauza amestecului tampon care se formează cu sarea de amoniu rezultată din reacție (NH_4^+/NH_4OH) și care micșorează valoarea pH.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul este solubil în exces de reactiv, cu formarea unei ammine complexe de culoare albastră:

$$NiOHCl + 5\,NH_3 + NH_4^+ = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + H_2O + Cl^-$$

Cationul complex hexaminonichelos[1] formează, cu anumiți anioni, produși colorați diferit și greu solubili. Astfel, cu ionul Br^- formează un precipitat violet ametist de bromură hexaminonicheloasă $[Ni(NH_3)_6]Br_2$; cu ionul ClO_4^- formează un precipitat albastru-azur de perclorat hexaminonichelos $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$.

4. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat verde deschis constituit din săruri bazice, a căror compoziție variază în funcție de concentrația soluției și de condițiile de lucru:

$$(x + y)Ni^{2+} + (x + y)Co_3^{2-} + 2\,yH_2O = [Ni(OH)_2]_x \cdot (NiCO_3)_y + xCO_2$$

Carbonatul de amoniu formează un precipitat asemănător, care se dizolvă în exces de reactiv cu formare de complecși aminați.

5. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat verde de fosfat de nichel terțiar:

$$3\,Ni^{2+} + 4\,HPO_4^{2-} \rightleftarrows Ni_3(PO_4)_2 + 2\,H_2PO_4^-$$

Precipitatul format este solubil în acizi minerali și în acid acetic. Pentru a avea o precipitare completă se folosește un exces de reactiv.

6. *Cianura de potasiu* formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat de cianură nicheloasă de culoare verde-deschisă:

$$Ni^{2+} + 2\,CN^- = Ni(CN)_2$$

Precipitatul este solubil în acizi, la cald:

$$Ni(CN)_2 + 2\,H^+ = Ni^{2+} + 2\,HCN$$

Precipitatul de cianură nicheloasă este solubil și în exces de reactiv, cu formarea complexului tetracianonichelos de culoare galbenă:

$$Ni(CN)_2 + 2\,CN^- = [Ni(CN)_4]^{2-}$$

Din complexul $[Ni(CN)_4]^{2-}$, nichelul nu poate fi precipitat cu sulfură de amoniu (deosebire de Mn și Zn).

Complexul cianic al nichelului este descompus de către acizii minerali:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 2\,H^+ = Ni(CN)_2 + 2\,HCN$$

Complexul cianic este descompus și de oxidanți (clor, brom, în mediu alcalin), cu formarea hidroxidului nichelic de culoare neagră (deosebire de cobalt):

$$2\,[Ni(CN)_4]^{2-} + 9\,Cl_2 + 6\,HO^- = 2\,Ni(OH)_3 + 8\,ClON + {}_{10}Cl^-$$

Se procedează astfel: 1 ml soluție conținînd ionul Ni^{2+} se tratează cu KCN (pînă se obține o soluție limpede), se adaugă cîțiva ml NaOH 2n și apoi apă de clor, sau se trece un curent de clor; se formează un precipitat voluminos de hidroxid nichelic $Ni(OH)_3$.

Această reacție permite identificarea nichelului în prezența cobaltului.

---

[1] După noua nomenclatură, nichelul din complecși se numește nicolat.

Scanned with OKEN Scanner

7. *Azotitul de potasiu* formează cu ionul Ni^{2+} (numai din soluții foarte concentrate) un precipitat roșu-brun de $K_4[Ni(NO_2)_6]$ (deosebire de cobalt, care este precipitat de azotitul de potasiu și din soluții diluate).

8. *Piridina*, în prezența unui tiocianat alcalin sau a tiocianatului de amoniu, formează cu ionul Ni^{2+} un precipitat albastru de $[Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$:

$$Ni^{2+} + 4\ C_5H_5N + 2\ SCN^- = [Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$$

Se procedează astfel: soluția de cercetat se tratează cu un exces de tiocianat de amoniu și apoi se adaugă cîteva picături de piridină.

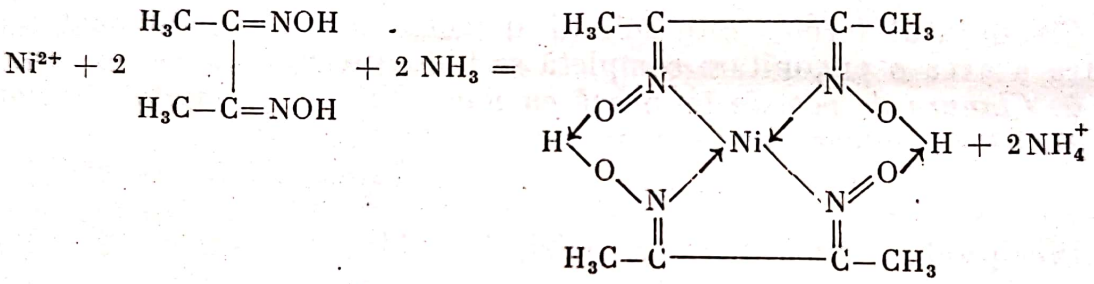
Precipitatul format este greu solubil în alcool.

Reacții de oxidare-reducere

Oxidanții mai energici (Cl_2, Br_2 etc.) transformă Ni^{II} în Ni^{III}. Dacă oxidarea se execută în prezența cianurilor alcaline, reacția devine specifică pentru ionul Ni^{2+} (vezi reacția de la punctul 6).

Reactivi organici. Ionul Ni^{2+} reacționează cu diferite substanțe organice. Dintre acestea, cele care conțin grupa oximă $=N—OH$ dau produși de reacție specifici:

1. *Dimetilglioxima* (reactivul Ciugaev)[1] formează cu ionul Ni^{2+}, în mediu amoniacal, un complex intern de culoare roșie (nichel dimetilglioxima):



Precipitatul este solubil în acizi minerali.

Reacția este foarte sensibilă și permite identificarea ionului Ni^{2+} alături de ionul Co^{2+} (ionul Co^{2+} formează un complex intern incolor și solubil).

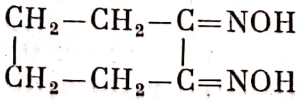
Dacă ionul Ni^{2+} este în cantitate foarte mică, la început apare numai o colorație galbenă și, după mai mult timp, se depune un precipitat roșu.

Sensibilitatea reacției 1:400 000.

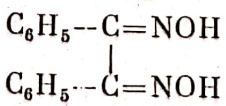
Ionii Fe^{2+}, Pd^{2+} dau reacții asemănătoare.

Reacționează în mod asemănător:

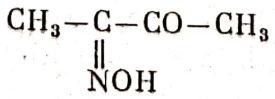
— o. ciclohexandiondioxima



— difenilglioxima

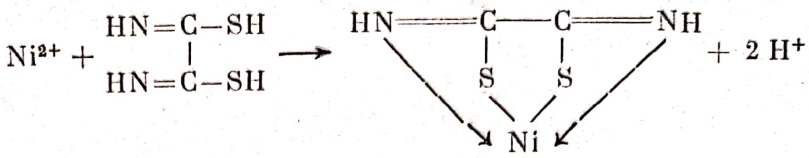


— diacetilmonoxima

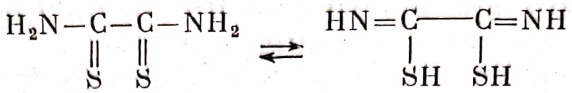


[1] *Ciugaev L.* — *Ber.*, 1905, nr. 38, p. 2520.

2. *Acidul rubeanic* (ditioxamida) formează cu ionul Ni^{2+} un complex intern albastru, practic insolubil în apă și în acizi minerali:



Acidul rubeanic are tendința de a suferi transformări tautomere. În soluția de reactiv, formele tautomere se găsesc în echilibru:



Numai una din formele tautomere intră în reacție cu diferiți cationi (forma acidă).

Reacția este foarte sensibilă, limita de sensibilitate fiind 0,006 γ.

ZINCUL Zn

Greutatea atomică 65,38.
Numărul de ordine 30, grupa a II-a, perioada 4.
Straturile de electroni: 2, 8, 18, 2.
Valența: II.
Raza ionului Zn^{2+} = 0,83 Å.

Zincul are o singură treaptă de valență, căreia îi corespunde cationul Zn^{2+}. Acest ion are structura ultimului strat de 18 electroni, care-i comunică o serie de proprietăți:

— este un polarizant, el însuși polarizîndu-se; polarizarea este însă mai puțin pronunțată decît la alți cationi cu aceeași structură electronică periferică, ceea ce explică numărul mic de combinații colorate pe care le formează:

— formează numeroase combinații greu solubile;

— formează numeroase combinații complexe, în care zincul are numărul de coordinație 4.

Tabelul XXII

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor compuși greu solubili ai Zn^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$Zn(OH)_2$	$2{,}2 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-17}$
$ZnCO_3$	$7{,}7 \cdot 10^{-6}$	$6{,}0 \cdot 10^{-11}$
$Zn(C_2O_4)$	$9{,}0 \cdot 10^{-5}$	$8{,}0 \cdot 10^{-9}$
$Zn_3(PO_4)_2$	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	$9{,}1 \cdot 10^{-33}$
$Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2$	$2{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}61 \cdot 10^{-30}$
$[ZnPy_2(SCN)_2]$	$1{,}16 \cdot 10^{-2}$	$1{,}56 \cdot 10^{-6}$
ZnS	$2{,}1 \cdot 10^{-12}$	$4{,}5 \cdot 10^{-24}$

Tabelul XXIII

Constantele de instabilitate a unor ioni complecși ai zincului

Ionul complex	Constanta de instabilitate
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$3{,}5 \cdot 10^{-10}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$2{,}0 \cdot 10^{-17}$
$[Zn(en)_3]^{2+}$	$8{,}4 \cdot 10^{-13}$
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$3{,}6 \cdot 10^{-16}$
$[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$	$3{,}4 \cdot 10^{-7}$
[Zn EDTA]$^{2-}$	$2{,}63 \cdot 10^{-17}$
[Zn DATA]$^{2-}$	$2{,}14 \cdot 10^{-19}$
[Zn NTA]$^{-}$	$3{,}55 \cdot 10^{-11}$

Scanned with OKEN Scanner

În soluții apoase, ionul Zn^{2+} este hidratat, formînd acvosăruri.

Ionul Zn^{2+} se comportă ca un acid destul de puternic. Sărurile de zinc hidrolizează; de exemplu halogenurile de zinc în soluție concentrată formează prin hidroliză acizi complecși de tipul:

$$ZnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons H[ZnCl_2OH]$$

$$ZnCl_2 + 2\ H_2O \rightleftharpoons H_2[ZnCl_2(OH)_2]$$

Zincul formează un singur oxid normal, ZnO, de culoare albă. Se cunoaște și peroxidul de zinc $2\ ZnO_2 \cdot H_2O$, care se obține prin acțiunea H_2O_2 asupra hidroxidului de zinc.

Hidroxidul de zinc are caracter amfoter, disociind atît după tipul bazic, cît și după tipul acid (formează hidroxi-derivați).

Hidroxidul de zinc are o solubilitate apropiată de a carbonatului normal, din care cauză la tratarea unei sări de zinc cu o soluție de carbonat alcalin se formează carbonat bazic, a cărei compoziție este în funcție de diluție și temperatură.

Zincul metalic este un reducător destul de puternic ($E_o = -0{,}76$ v). În schimb, ionul Zn^{2+} nu posedă caracter oxidant.

Zincul metalic se dizolvă în HCl și H_2SO_4 diluat foarte încet. Dizolvarea este ușurată, dacă se adaugă cîteva picături dintr-o soluție a unei sări de metal mai puțin activ decît el (de exemplu $CuSO_4$). Prin dizolvarea zincului în HNO_3 și H_2SO_4 concentrat, rezultă sarea de zinc respectivă, precum și diferiți produși de reducere.

De exemplu în HNO_3 diluat:

$$4\ Zn + 10\ HNO_3 \longrightarrow 4\ Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3\ H_2O$$

IONUL Zn^{2+}

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile zincului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz.

— Prin încălzire într-un tub închis, sărurile de zinc lasă un reziduu fix.

— Prin încălzire pe cărbune, în amestec cu carbonatul de sodiu, sărurile de zinc lasă un depozit de oxid de zinc, de culoare galbenă la cald, alb la rece (nu se formează granula metalică, deoarece în condițiile respective de lucru, zincul metalic se volatilizează și se oxidează).

— Oxidul de zinc ca atare sau obținut prin descompunerea termică a combinațiilor zincului (hidroxid, sulfat, azotat etc.), umectat cu o soluție de azotat de cobalt și calcinat, formează zincat de cobalt, de culoare verde, numit *verdele Rinnmann.*

Reacția se execută astfel: se precipită hidroxidul de zinc cu o soluție diluată de NaOH și se filtrează; se usucă filtrul cu precipitat și se calcinează la flacăra unui bec, cînd hidroxidul se deshidratează:

$$Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$$

se adaugă apoi cîteva picături $Co(NO_3)_2$ și se calcinează din nou; se formează zincatul de cobalt:

$$Co(NO_3)_2 = CoO + 2\ NO + 3/2\ O_2$$

$$CoO + ZnO = Zn\begin{matrix}O\\O\end{matrix}Co$$

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfat de zinc.

1. *Sulfura de amoniu* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb gelatinos de sulfură de zinc:

$$Zn^{2+} + S^{2-} = ZnS$$

Precipitatul format se filtrează greu, fiind coloidal. Prin încălzire sau prin adăugarea unei sări de amoniu, se depune un precipitat ușor de separat prin filtrare. Un astfel de precipitat se obține și în mediu slab acid (pH 2,7 — 4,7).

Sulfura de zinc este solubilă în soluții de acizi minerali cu pH < 1,5. Datorită acestui fapt, sulfura de zinc poate fi obținută cu ajutorul H_2S, dar precipitarea nu este completă:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftarrows ZnS + 2\,H^+$$

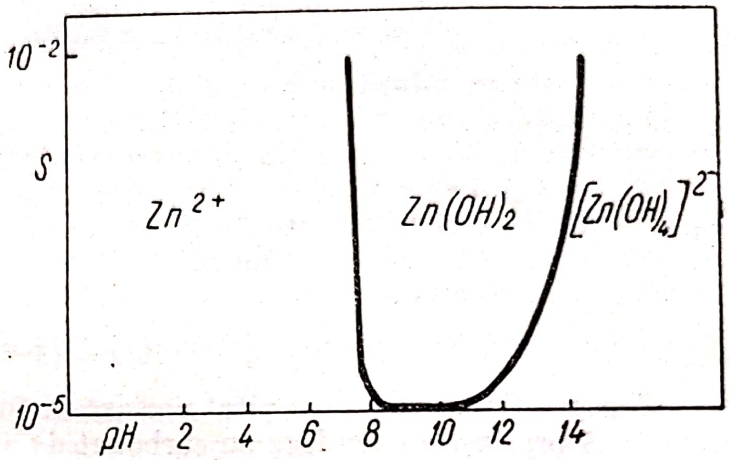


Fig. 55. — Solubilitatea hidroxidului de zinc în funcție de pH.

Pentru a avea o precipitare completă cu H_2S se lucrează în mediu tamponat cu acetat de sodiu, cînd ionii H^+ sînt legați sub formă de acid acetic (se poate folosi și formiat de sodiu pentru tamponarea mediului):

$$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$$

Reacția totală:

$$Zn^{2+} + H_2S + 2\,CH_3COO^- = ZnS + 2\,CH_3COOH$$

2. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb gelatinos de hidroxid de zinc:

$$Zn^{2+} + 2\,HO^- = Zn(OH)_2$$

Hidroxidul de zinc este solubil, atît în acizi minerali, cît și în hidroxizi alcalini; el are caracter amfoter.

Hidroxidul de zinc începe să precipite la pH 6,8 și începe să se dizolve la pH ~ 11, dizolvarea fiind completă la pH ~ 14. Este perfect stabil între pH 6,8 și 8,3 (vezi fig. 54).

$$2\,HO^- + Zn^{2+} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \equiv H_2ZnO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,H^+ + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

Sub influența unui exces de ioni H^+ are loc disocierea după tipul bazic, echilibrele fiind deplasate complet spre stînga cu formarea ionului Zn^{2+}:

$$Zn(OH)_2 + 2\,H^+ = Zn^{2+} + 2\,H_2O$$

În prezența unui exces de ioni HO^- (hidroxid alcalin), se disociază, după tipul acid, echilibrele fiind deplasate complet spre dreapta, formîndu-se hidroxizincați:

$$Zn(OH)_2 + 2\,HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-} \quad [1]$$

[1] S-a dovedit prezența în soluție și a ionilor $[Zn(OH)_3]^-$

Hidroxidul de zinc se dizolvă uşor în amoniac formînd complexul aminat solubil (deosebire de $Al(OH)_3$):

$$Zn(OH)_2 + 4\,NH_3 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

3. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb gelatinos de hidroxid de zinc:

$$Zn^{2+} + 2\,NH_4OH \rightleftharpoons Zn(OH)_2 + 2\,NH_4^+$$

(Unii autori admit formarea de săruri bazice.)

Precipitarea nu este completă din cauza sării de amoniu formate, care, cu amoniacul, alcătuieşte un amestec tampon.

Precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea unei ammine complexe, din care H_2S reprecipită ZnS.

4. *Carbonaţii alcalini* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb de carbonat bazic de zinc:

$$(x + y)Zn^{2+} + (x + y)CO_3^{2-} + yH_2O = (ZnCO_3)_x \cdot (Zn(OH)_2)_y + yCO_2$$

Compoziţia acestui precipitat variază în funcţie de temperatură, diluţie etc. Dacă precipitarea se face cu carbonat de amoniu, precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea unei ammine complexe. Carbonatul bazic de zinc este solubil în acizi.

5. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb gelatinos de fosfat de zinc terţiar:

$$3\,Zn^{2+} + 4\,HPO_4^{2-} \rightleftharpoons Zn_3(PO_4)_2 + 2\,H_2PO_4^-$$

Precipitatul este solubil în acizi şi în amoniac.

Dacă precipitarea se face în prezenţa unui amestec tampon $NH_4OH + NH_4Cl$ (pH $\sim$ 5,5—7,0), se formează un fosfat dublu de amoniu şi de zinc, microcristalin şi precipitarea este totală:

$$Zn^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_3 = ZnNH_4PO_4$$

Precipitatul este solubil în acizi.

6. *Cianurile alcaline* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb de cianură de zinc:

$$Zn^{2+} + 2\,CN^- = Zn(CN)_2$$

Precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex; tetracianozincat alcalin:

$$Zn(CN)_2 + 2\,CN^- = [Zn(CN)_4]^{2-}$$

Acest complex este distrus de acizi şi de sulfuri alcaline, stabilitatea lui fiind relativ mică:

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + 4\,H^+ = Zn^{2+} + 4\,HCN$$

$$[Zn(CN)_4]^{2-} + S^{2-} = ZnS + 4\,CN^-$$

7. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat alb de ferocianură de zinc şi potasiu:

$$3\,Zn^{2+} + 2\,K_4[Fe(CN)_6] = Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 6\,K^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul este solubil în acizi minerali, precum și în hidroxizi alcalini:

$$Zn_3K_2[Fe(CN)_6]_2 + 12\ HO^- = 3\ [Zn(OH)_4]^{2-} + 2\ K^+ + 2\ [Fe(CN)_6]^{4-}$$

(Dacă se folosește ca reactiv ferocianura de sodiu, se formează $Zn_2[Fe(CN)_6]$.)

Se admite că cu cît cationul alcalin are volumul mai mare, cu atît conținutul în acest cation al ferocianurii duble de zinc și de metal alcalin este mai mare. De exemplu $ZnCs_2[Fe(CN)_6]$.

8. *Fericianura de potasiu* formează cu ionul Zn^{2+} un precipitat galben-brun de fericianură de zinc:

$$3\ Zn^{2+} + 2\ [Fe(CN)_6]^{3-} = Zn_3[Fe(CN)_6]_2$$

9. *Reacția G. Spacu*[1]. Tiocianații alcalini sau de amoniu formează cu ionul Zn^{2+}, în prezența piridinei, un precipitat alb cristalin de $[ZnPy_2(SCN)_2]$:

$$Zn^{2+} + 2\ SCN^- + 2\ Py = [Zn(Py)_2(SCN)_2]$$

Precipitatul este solubil în acizi, precum și în exces de piridină, formîndu-se alți complecși.

Reacția se execută astfel: o soluție neutră de sare de zinc se tratează cu o soluție de NH_4SCN 20%, apoi se agită cu cîteva picături de piridină.

În locul tiocianatului de amoniu se poate folosi o bromură sau iodură alcalină (reacția R. Ripan):

$$Zn^{2+} + 2\ Py + 2\ J^- = [ZnPy_2\ J_2]$$

$$Zn^{2+} + 2\ Py + 2\ Br^- = [ZnPy_2\ Br_2]$$

Această reacție permite cercetarea Zn^{2+} alături de Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, care formează ammine solubile.

10. *Mercuritetratiocianatul de potasiu* (sau de amoniu) formează cu ionul Zn^{2+} un complex, care se separă sub formă de precipitat alb cristalin:

$$Zn^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Zn[Hg(SCN)_4]$$

(deosebire de Al^{3+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}).

În prezența ionilor Cu^{2+} se formează cristale mixte, a căror culoare variază în funcție de raportul Zn^{2+}/Cu^{2+}:

$$Zn^{2+} + Cu^{2+} + 2\ [Hg(SCN)_4]^{2-} = ZnCu[Hg(SCN)_4]_2$$

Astfel, cînd raportul este > 10, precipitatul este alb, cînd este egal cu 10, este vioriu deschis, cînd este egal cu 1, este negru, cînd este egal cu 1/10 este verde.

În prezența ionului Co^{2+} se formează de asemenea cristale mixte, culoarea lor variind în funcție de raportul Zn^{2+}/Co^{2+}.

Raportul Zn^{2+}/Co^{2+}	Culoarea precipitatului
100	albastră-deschisă
1	albastră
0,1	albastră-închisă

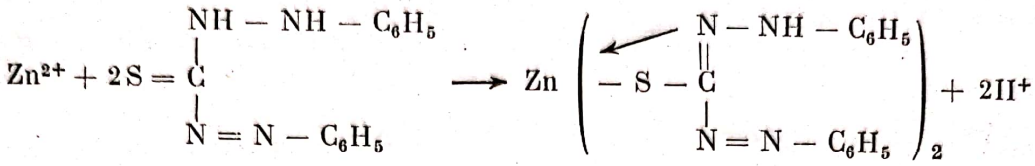
[1] *Spacu G.* — *Bul. Soc. Șt. Cluj*, 1922, nr. 1, p. 348.

Scanned with OKEN Scanner

$Zn[Hg(SCN)_4]$ se formează începînd de la pH 6,8 (din soluții 10^{-2} m) sau 8,3 (din soluții 10^{-5} m).

Reactivi organici.

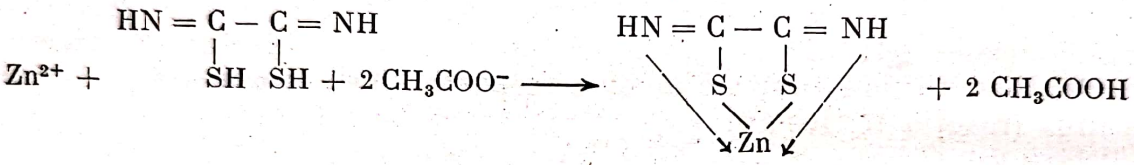
1. *Ditizona*[1] formează cu ionul Zn^{2+} un complex intern colorat în roșu purpuriu:



Complexul este insolubil în apă, solubil în $CHCl_3$, CCl_4.

2. *p.nitrobenzenazoorcinol*[2] $NO_2 - C_6H_4N = N - C_6H_2 \cdot CH_3(OH)_2$ formează cu ionul Zn^{2+}, în mediu alcalin, o colorație portocalie-roșie.

3. *Acidul rubeanic* formează cu ionul Zn^{2+}, în soluții tamponate cu acetat de sodiu, un precipitat alb sau galben deschis de rubeanat de zinc:



[1] *Fischer H.* și *Leopoldi G.* — *Z. anal. Chem.*, 1934, nr. 97, p. 385.
[2] *Komarovsky A. S.* și *Poluektov N. S.* — *Microchemie*, 1933—1934, nr. 14, p. 315

GRUPA CARBONATULUI DE AMONIU

(GRUPA A IV-a ANALITICĂ)

Din această grupă fac parte cationii metalelor alcalino-pămîntoase: Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}.

Toți aceștia au 8 electroni pe ultimul strat, din care cauză prezintă numeroase proprietăți comune, iar proprietățile prin care se deosebesc între ei se datoresc razelor lor ionice, care au mărimi diferite.

Acești cationi nu posedă însușiri oxidante, deoarece provin de la metale puternic reducătoare.

Ei sînt reduși numai de curentul electric.

Bazele corespunăztoare, mai puțin solubile decît cele alcaline, sînt electroliți tari. Din această cauză, la tratarea cationilor grupei a IV-a cu hidroxizi alcalini (soluții diluate) sau cu hidroxid de amoniu nu se formează hidroxizii respectivi.

Este de observat că, din cauza absorbției CO_2 din aer, soluțiile de hidroxizi alcalini și de amoniac conțin carbonați ca impurități. De aceea, la tratarea cationilor grupei a IV-a cu amoniac, se observă deseori o tulbureală, care se datorește evident carbonaților respectivi.

Cationii metalelor alcalino-pămîntoase sînt incolori.

Datorită volumului lor relativ mare, ionii din această grupă formează numeroase combinații greu solubile: carbonați, fosfați, oxalați, fluoruri, ferocianuri duble, cromați etc. Solubilitatea acestor combinații diferă de la un ion la altul.

Ionii grupei a IV-a formează puține combinații complexe stabile. Dintre substanțele cu care formează complecși menționăm acizii organici cu funcții olice (acizii tartric, citric, zaharic etc.). Complecși destul de stabili formează cu complexonii (complexonii I, II, III, IV etc.).

Tabelul XXIV

Constantele de instabilitate a ionilor complecși de Ba, Sr și Ca (la 20°)

Ionul complex	$K_{instabilitate}$
$[Ba\ EDTA]^{2-}$	$1{,}74 \cdot 10^{-8}$
$[Ca\ EDTA]^{2-}$	$2{,}18 \cdot 10^{-11}$
$[Sr\ EDTA]^{2-}$	$2{,}34 \cdot 10^{-9}$
După G. Schwarzenbach și H. Ackermann (*Helv. Chim. Acta*, 1947, nr.. 30, p. 1798).	
$[Ba\ NTA]^{-}$	$3{,}9 \cdot 10^{-7}$
$[Ca\ NTA]^{-}$	$6{,}6 \cdot 10^{-9}$
$[Sr\ NTA]^{-}$	$1{,}86 \cdot 10^{-7}$
După G. Schwarzenbach, E. Kampitsch, R. Steiner (*Helv. Chim. Acta*, 1945. nr. 28, p. 825).	

Reactivul grupei a IV-a analitică este carbonatul de amoniu, în mediu amoniacal (pH 8—9) și de clorură de amoniu. Precipitarea se face la cald (60—70°).

Carbonatul de amoniu — reactiv—conține carbonat acid de amoniu și carbamat de amoniu, cu care cationii grupei a IV-a formează săruri ușor solubile. Dacă la soluția reactivului se adaugă amoniac, carbonatul acid se transformă în carbonat normal:

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

iar prin încălzirea soluției, carbamatul fixează elementele unei molecule de apă și se transformă în carbonat normal:

$$NH_2COONH_4 + H_2O = (NH_4)_2CO_3$$

De aceea, precipitarea cationilor grupei a IV-a se face în prezența amoniacului și la cald (60°—70°). În mediul de reacție se adaugă NH_4Cl (mediu tamponat) spre a se evita precipitarea cu reactivul de grupă al ionilor Mg^{2+} și Li^+.

CALCIUL Ca

Greutatea atomică 40,08.
Numărul de ordine 20, grupa a II-a, perioada 4.
Straturile de electroni: 2, 8, 8, 2.
Valența: II.
Raza ionului Ca^{2+} = 1,06 Å.

Calciul formează un singur ion, Ca^{2+}, incolor, a cărui structură electronică periferică este de 8 electroni.

Calciul este un metal puternic reducător (E_o = —2,84 v), care descompune apa cu ușurință:

$$Ca + 2\ H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$$

Se dizolvă ușor în acizi, cu excepția acidului azotic în care se dizolvă încet, din cauză că se acoperă cu un strat de oxid.

Oxidul de calciu, de culoare albă, reacționează cu apa pentru a forma hidroxidul de calciu (dizolvare exotermă):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Tabelul XXV

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor compuși greu solubili ai Ca^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$CaCO_3$	$6{,}9\cdot10^{-5}$	$4{,}8\cdot10^{-9}$
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	$4{,}8\cdot10^{-5}$	$2{,}3\cdot10^{-9}$
$CaCrO_4$	—	$2{,}3\cdot10^{-2}$
CaF_2	$2{,}1\cdot10^{-4}$	$3{,}9\cdot10^{-11}$
$Ca(JO_3)_2\cdot6H_2O$	$7{,}7\cdot10^{-3}$	$1{,}9\cdot10^{-6}$
$CaH_4C_4O_6$	$8{,}7\cdot10^{-4}$	$7{,}7\cdot10^{-7}$
$Ca(OH)_2$	$2{,}0\cdot10^{-2}$	$3{,}1\cdot10^{-5}$
$CaSO_4\cdot2H_2O$	$7{,}7\cdot10^{-3}$	$6{,}1\cdot10^{-5}$
$Ca_3(PO_4)_2$	$4{,}0\cdot10^{-6}$	$1{,}0\cdot10^{-25}$
$CaHPO_4$	$2{,}0\cdot10^{-3}$	$5{,}0\cdot10^{-6}$

Hidroxidul de calciu este o bază tare (mai slabă decît hidroxizii corespunzători ai stronțiului și bariului). Solubilitatea lui în apă este mai mică. Soluțiile limpezi de $Ca(OH)_2$ se cunosc sub numele de apă de var; suspensia de $Ca(OH)_2$ în apă constituie laptele de var.

Unii din compușii ionului Ca^{2+} sînt mai greu solubili decît ai ionului Ba^{2+} (de exemplu, oxalatul, fluorura, hidroxidul); alții sînt mai solubili (de exemplu, sulfatul).

Scanned with OKEN Scanner

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile calciului încălzite într-un tub închis lasă un reziduu de oxid de calciu.

— Încălzite pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, combinațiile calciului lasă un reziduu de oxid, strălucitor, infuzibil.

— Sărurile de calciu volatile colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în roșu cărămiziu.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură de calciu.

1. *Carbonatul de amoniu* formează cu ionul Ca^{2+} un precipitat alb voluminos de carbonat de calciu:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3$$

La fierbere sau prin ședere timp îndelungat, precipitatul devine cristalin, ușor de filtrat.

Reacția de precipitare este reversibilă. Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta se adaugă un exces de reactiv. Precipitarea cantitativă se face în prezența unor cantități mici de săruri de amoniu și hidroxid de amoniu și la încălzire ușoară.

Trebuie să se evite fierberea care ar duce la descompunerea reactivului. Trebuie să se evite, de asemenea, un exces de săruri de amoniu, care ar deplasa echilibrul spre stînga prin micșorarea valorii pH (efect tampon).

Carbonatul de calciu este ușor solubil în acizi minerali și acid acetic, precum și în apă saturată cu bioxid de carbon, cînd se formează carbonatul acid de calciu:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2$$

Precipitarea ionului Ca^{2+} cu carbonați alcalini este completă.

2. *Hidroxizii alcalini* în soluție concentrată, formează cu ionul Ca^{2+}, de asemenea în soluție concen-

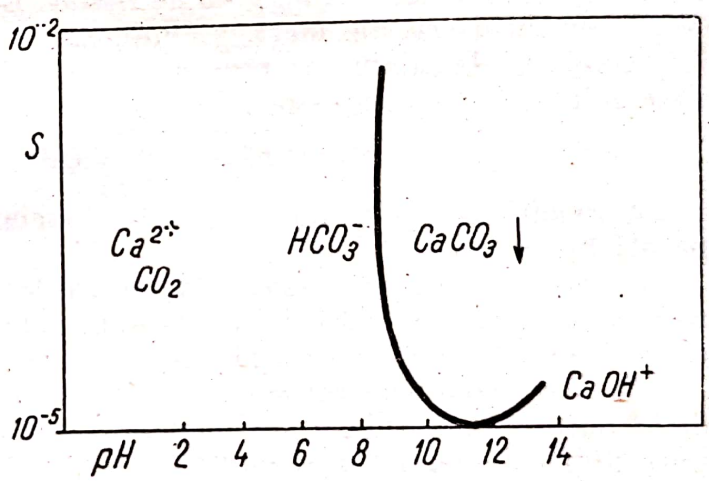


Fig. 56. — Solubilitatea carbonatului de calciu în funcție de pH.

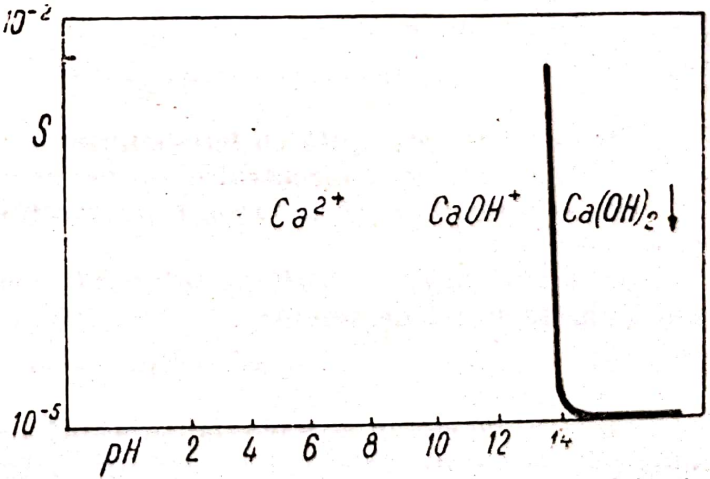


Fig. 57. — Solubilitatea hidroxidului de calciu în funcție de pH.

Scanned with OKEN Scanner

tratã, un precipitat (opalescenţă) de culoare albă, datorită formării hidroxidului de calciu:

$$Ca^{2+} + 2\,HO^- = Ca(OH)_2$$

3. *Hidroxidul de amoniu*, fiind o bază mai slabă decît hidroxidul de calciu, pune în libertate o cantitate insuficientă de ioni HO^-, astfel că nu se poate depăşi produsul de solubilitate a hidroxidului de calciu şi precipitarea nu are loc.

Dacă hidroxidul de amoniu conţine carbonaţi sau dacă se lasă la aer soluţia unui amestec de sare de calciu şi amoniac, care absoarbe CO_2 din aer, se observă o uşoară tulbureală datorită formării carbonatului de calciu:

$$Ca^{2+} + CO_2 + H_2O + 2\,NH_3 = CaCO_3 + 2\,NH_4^+$$

4. *Oxalatul de amoniu* formează cu ionul Ca^{2+} un precipitat alb de oxalat de calciu:

$$Ca^{2+} + (COO)_2^{2-} = Ca(COO)_2$$

Dacă precipitarea se face la rece şi din soluţii suficient de concentrate, se obţin cristale foarte fine, greu de filtrat. La cald sau în prezenţa acidului acetic se obţin cristale mari, grăunţoase.

Oxalatul de calciu este practic insolubil în apă, acid acetic, acid oxalic. Este solubil în acizi minerali:

$$Ca(COO)_2 + 2\,H^+ = Ca^{2+} + (COOH)_2$$

Stronţiul şi bariul dau precipitate asemănătoare, de aceea trebuie separaţi în prealabil.

Magneziul poate fi antrenat de precipitatul de oxalat de calciu, dacă se află în concentraţie mare. De aceea se recomandă să se execute reacţia după ce s-a separat calciul de magneziu.

5. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Ca^{2+}, în prezenţa clorurii de amoniu şi hidroxidului de amoniu, un precipitat alb cristalin de ferocianură dublă de calciu şi amoniu:

$$Ca^{2+} + 2\,NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$$

Ferocianura de calciu şi amoniu este greu solubilă în exces de reactiv. Este solubilă în acizi minerali:

$$Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6] + 4\,H^+ = Ca^{2+} + 2\,NH_4^+ + H_4[Fe(CN)_6]$$

Stronţiul nu precipită cu ferocianura de potasiu, iar bariul reacţionează numai dacă este în concentraţie foarte mare.

Se recomandă să se folosească pentru precipitare soluţii de ferocianură proaspăt preparate.

6. *Acidul sulfuric (sulfaţii solubili)* formează cu ionul Ca^{2+} un precipitat alb de sulfat de calciu:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CaSO_4$$

Sulfatul de calciu este parţial solubil în apă. Este uşor solubil în soluţii proaspăt preparate de sulfat de amoniu, formînd un complex:

$$CaSO_4 + (NH_4)_2SO_4 = (NH_4)_2[Ca(SO_4)_2]$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfatul de calciu este practic insolubil în alcool etilic, de aceea pentru a avea o precipitare completă se adaugă alcool.

7. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Ca^{2+}, în soluții neutre, un precipitat alb floconos de fosfat de calciu secundar:

$$Ca^{2+} + HPO_4^{2-} = CaHPO_4$$

În prezența hidroxidului de amoniu se formează fosfatul de calciu terțiar:

$$3\ Ca^{2+} + 2\ HPO_4^{2-} + 2\ NH_3 = Ca_3(PO_4)_2 + 2\ NH_4^+$$

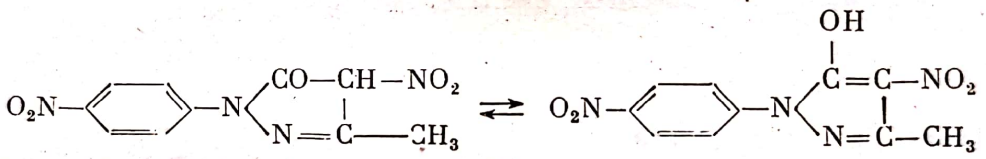
Fosfatul terțiar este greu solubil în apă. Este ușor solubil în acizi minerali:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 6\ HCl = 3\ CaCl_2 + 2\ H_3PO_4$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_3PO_4 = 3\ Ca(H_2PO_4)_2$$

Reactivi organici

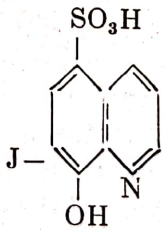
1. *Acidul picrolonic* [1(p. nitrofenol) 3-metil-4-nitro-5-pirazolon]



formează cu ionul Ca^{2+}, în soluții neutre, un precipitat galben-roșcat de picrolonat de calciu.

În soluții diluate, precipitatul de picrolonat de calciu nu apare decît după un timp îndelungat. Se ușurează precipitarea frecînd pereții eprubetei cu o baghetă de sticlă. Sensibilitatea reacției este 10^{-6} g.

2. *Acidul 7-iodo-8-hidroxichinolin-5-sulfonic* formează cu ionul Ca^{2+} un complex intern de culoare portocalie. Sensibilitatea reacției 10^{-5} g.



STRONȚIUL Sr

Greutatea atomică 87,63.
Numărul de ordine 38, grupa a II-a, perioada 5.
Straturile de electroni: 2, 8, 18, 8, 2.
Valența: II.
Raza ionului $Sr^{2+} = 1{,}27$ Å.
Stronțiul formează un singur ion, Sr^{2+}, care are pe stratul periferic 8 electroni.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul este incolor. El formează o serie de compuși greu solubili și nu generează complecși stabili. Deoarece raza ionului Sr^{2+} este intermediară între razele ionilor Ca^{2+} și Ba^{2+}, el formează un număr mai mare de compuși greu solubili decît ionul Ca^{2+}.

Tabelul XXVI

Solubilitatea și produsul de solubilitate a unor compuși greu solubili ai Sr^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_s
$SrCO_3$	$3 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-10}$
SrF_2	$9 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-9}$
SrC_2O_4	$2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-8}$
$SrSO_4$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$SrCrO_4$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-4}$

Oxidul de stronțiu, de culoare albă, este solubil în apă; el reacționează cu apa pentru a forma hidroxidul de stronțiu $Sr(OH)_2$, care este o bază puternică.

Solubilizarea oxidului de stronțiu în apă se face cu absorbție de căldură, spre deosebire de cel de calciu.

Stronțiul metalic este un reducător foarte puternic ($E_o = -2{,}89$ v); de aceea ionul Sr^{2+} nu posedă însușiri oxidante. Ionul Sr^{2+} este redus numai de curentul electric.

IONUL Sr^{2+}

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile stronțiului încălzite într-un tub închis sau pe cărbune lasă un reziduu de oxid de stronțiu infuzibil, de culoare albă.

— Sărurile volatile de stronțiu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în roșu carmin.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de azotat de stronțiu.

1. *Carbonatul de amoniu* formează cu ionul Sr^{2+}, în soluții neutre sau slab alcaline, un precipitat alb de carbonat de stronțiu:

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3$$

Pentru o precipitare cantitativă trebuie respectate și în acest caz condițiile menționate la precipitarea carbonatului de calciu, adică adăugarea de amoniac, clorură de amoniu (puțină) și încălzire ușoară. (În prezența unui exces mare de NH_4Cl, precipitarea carbonaților grupei a IV-a este incompletă, deoarece, datorită hidrolizei acestei sări, pH soluției scade și carbonații normali, greu solubili, sînt transformați în carbonați acizi, care trec parțial în soluție.)

Carbonatul de stronțiu este solubil în acizi minerali și în acid acetic:

$$SrCO_3 + 2\,H^+ = Sr^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Carbonații alcalini au o comportare analogă carbonatului de amoniu.

2. *Hidroxizii alcalini și de amoniu*, în lipsa bioxidului de carbon, nu precipită cationul Sr^{2+}, hidroxidul de stronțiu fiind o bază tare și avînd o solubilitate mare.

3. *Acidul sulfuric și sulfații solubili* formează cu ionul Sr^{2+} un precipitat alb cristalin de sulfat de stronțiu:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Sulfatul de stronțiu este mai puțin solubil decît sulfatul de calciu, dar mai solubil decît cel de bariu.

Este solubil în acid clorhidric diluat, la fierbere:

$$SrSO_4 + 2\ H^+ = Sr^{2+} + H_2SO_4$$

Sulfatul de stronțiu este practic insolubil în sulfat de amoniu (deosebire de calciu), ceea ce permite separarea calciului de stronțiu.

În prezența carbonatului de amoniu, la fierbere, sulfatul de stronțiu formează carbonatul de stronțiu:

$$SrSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = SrCO_3 + (NH_4)_2SO_4$$

O soluție saturată de sulfat de calciu formează cu ionul Sr^{2+}, prin contact mai îndelungat, o tulbureală albă de sulfat de stronțiu:

$$Sr^{2+} + CaSO_4 = SrSO_4 + Ca^{2+}$$

4. *Cromații alcalini* formează cu ionul Sr^{2+} un precipitat galben de cromat de stronțiu:

$$Sr^{2+} + CrO_4^{2-} = SrCrO_4$$

Precipitarea nu are loc decît din soluții concentrate de sare de stronțiu, în mediu neutru și la încălzire.

Cromatul de stronțiu este solubil în acizi minerali și în acid acetic, spre deosebire de cromatul de bariu, care este greu solubil în acid acetic:

$$2\ SrCrO_4 + 4\ H^+ = 2\ Sr^{2+} + H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

Bicromații alcalini nu precipită ionul Sr^{2+} decît în prezența acetatului de sodiu. În prezența alcoolului etilic se obține precipitarea cromatului de stronțiu chiar în soluții diluate, deoarece solubilitatea lui în alcool etilic este mult mai mică.

5. *Oxalatul de amoniu* formează cu ionul Sr^{2+} un precipitat alb de oxalat de stronțiu:

$$Sr^{2+} + (COO)_2^{2-} = Sr(COO)_2$$

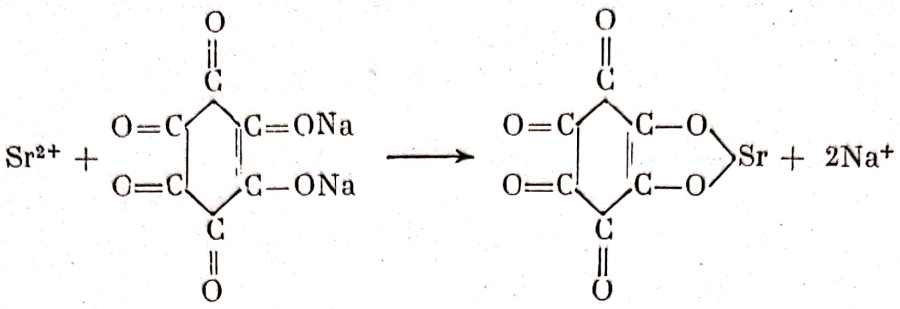
Spre deosebire de oxalatul de calciu, oxalatul de stronțiu este parțial solubil în acid acetic, aceasta explicîndu-se prin solubilitatea mai mare a acestuia în comparație cu a oxalatului de calciu.

6. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Sr^{2+}, în soluții foarte concentrate și în prezența sărurilor de amoniu, un precipitat alb de ferocianură de stronțiu și amoniu:

$$Sr^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2NH_4^+ = Sr(NH_4)_2\,[Fe(CN)_6]$$

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi organici. *Rodizonatul de sodiu* formează cu ionul Sr^{2+} un precipitat brun de rodizonat de stronțiu:



Rodizonatul de stronțiu este solubil în acid clorhidric (deosebire de bariu).

BARIUL Ba

Greutatea atomică 137,36.
Numărul de ordine 56, grupa a II-a, perioada 6.
Straturile de electroni: 2, 8, 18, 18, 8, 2.
Valența: II.
Raza ionului Ba^{2+} = 1,43 Å.

Bariul formează un singur ion, Ba^{2+}, incolor, care are pe stratul periferic 8 electroni.

Volumul ionului Ba^{2+} fiind relativ mare, tendința de polarizare a acestui ion este puțin pronunțată; de unde o serie de proprietăți, și anume:

— hidroxidul corespunzător este o bază tare;

— nu formează combinații complexe stabile;

— formează o serie de combinații greu solubile.

Bariul este un reducător puternic (E_0 = — 2,90 v); el reduce ușor ionul H^+ atît din apă, cît mai ales din acizi. Caracterul oxidant al ionului Ba^{2+} este foarte slab, el manifestîndu-se numai față de curentul electric.

Tabelul XXVII

Solubilitatea și produsul de solubilitate a cîtorva compuși greu solubili ai Ba^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_s
$BaCrO_4$	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$BaSO_4$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$
$BaMnO_4$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$BaCO_3$	$7 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$
BaC_2O_4	$7 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$
$Ba(JO_3)_2$	$7 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-9}$
BaF_2	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-6}$
$Ba(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-3}$

IONUL Ba^{2+}

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile volatile ale bariului (halogenurile etc.) colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în galben-verzui.

Sulfatul de bariu nu colorează flacăra, nefiind volatil. Dacă se introduce puțin sulfat de bariu în flacăra reducătoare, acesta este redus la BaS; dacă apoi se umectează cu acid clorhidric și se introduce în flacăra oxidantă, apare coloratia caracteristică.

Scanned with OKEN Scanner

— Combinațiile bariului calcinate puternic (peste 1300°) pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, lasă o masă albă strălucitoare de oxid de bariu.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură de bariu.

1. *Carbonatul de amoniu* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat alb cristalin de carbonat de bariu:

$$Ba^{2+} + (NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + 2NH_4^+$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și în acid acetic:

$$BaCO_3 + 2H^+ = Ba^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Carbonatul de bariu este stabil, descompunîndu-se numai peste temperatura de 1 300°, ceea ce explică de ce reducerea pe cărbune a combinațiilor bariului, în amestec cu carbonat de sodiu, este relativ înceată.

Carbonații alcalini se comportă în mod analog carbonatului de amoniu.

O soluție saturată cu bioxid de carbon dizolvă carbonatul de bariu normal, formîndu-se carbonatul acid:

$$BaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ba(HCO_3)_2$$

Carbonatul de bariu se formează la pH $\sim$ 8,3.

2. *Hidroxizii alcalini și hidroxidul de amoniu* nu formează precipitate cu ionul Ba^{2+}, hidroxidul de bariu fiind o bază tare și avînd o solubilitate mare.

În prezența bioxidului de carbon din aer are loc precipitarea carbonatului de bariu:

$$Ba^{2+} + 2HO^- + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

3. *Cromații alcalini* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat galben cristalin de cromat de bariu (diferență de calciu):

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și practic insolubil în acid acetic.

Bicromații alcalini formează, de asemenea, cu ionul Ba^{2+} un precipitat de $BaCrO_4$ (deosebire de stronțiu), dar reacția de precipitare nu este completă.

Echilibrul:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

este deplasat spre dreapta în prezența ionilor Ba^{2+}, deoarece cromatul de bariu are un produs de solubilitate mic:

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2BaCrO_4 + 2H^+$$

Ionii H^+ rezultați din reacție dizolvă însă parțial cromatul de bariu și echilibrul este deplasat spre stînga.

Pentru a avea o precipitare completă, se tamponează soluția cu acetat de sodiu ($BaCrO_4$ este greu solubil în acid acetic):

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O + 2CH_3COO^- = 2BaCrO_4 + 2CH_2COOH$$

Scanned with OKEN Scanner

4. *Ionul sulfat* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat alb cristalin, practic insolubil în acizi diluaţi:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$

Sulfatul de bariu este solubil în acid sulfuric concentrat, la fierbere, cu formarea sulfatului acid de bariu:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 = Ba(HSO_4)_2$$

Acesta nu este stabil şi prin diluare depune sulfatul de bariu.

Pentru precipitare se poate folosi acidul sulfuric, sulfatul de amoniu (deosebire de calciu), soluţia saturată de sulfat de calciu:

$$Ba^{2+} + CaSO_4 = BaSO_4 + Ca^{2+}$$

Precipitarea cu sulfatul de calciu are loc imediat (deosebire de stronţiu).

În mod obişnuit, pentru dizolvarea $BaSO_4$ se foloseşte dezagregarea cu carbonaţi alcalini, cînd acesta este trecut în $BaCO_3$, uşor solubil în acizi:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftarrows BaCO_3 + Na_2SO_4$$

(pentru amănunte vezi: „Dizolvarea substanţelor").

5. *Sulfiţii alcalini* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat alb cristalin de sulfit de bariu:

$$Ba^{2+} + SO_3^{2-} = BaSO_3$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali (deosebire de $BaSO_4$). Pe această reacţie se bazează diferenţierea ionilor SO_4^{2-} şi SO_3^{2-}.

6. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat alb de fosfat de bariu secundar:

$$Ba^{2+} + HPO_4^{2-} = BaHPO_4$$

Dacă precipitarea se face în soluţii amoniacale, se formează fosfatul de bariu terţiar, foarte puţin solubil în mediu alcalin:

$$3Ba^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 2NH_4^+$$

Fosfaţii de bariu sînt solubili în acizi minerali şi în acid acetic (deosebire de fosfaţii terţiari ai metalelor trivalente).

7. *Oxalatul de amoniu* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat alb cristalin de oxalat de bariu:

$$Ba^{2+} + C_2O_4^{2-} = BaC_2O_4$$

Precipitatul este greu solubil în acid acetic, solubil în acizi minerali.

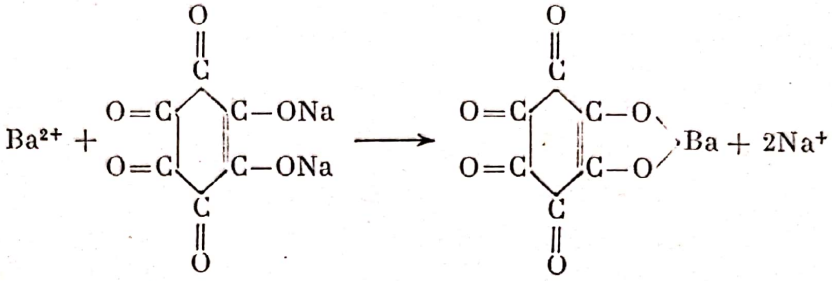
8. *Ferocianura de potasiu* formează cu ionul Ba^{2+}, în prezenţa clorurii de amoniu, un precipitat alb de ferocianură de amoniu şi bariu:

$$Ba^{2+} + 2NH_4^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ba(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$$

Precipitarea nu are loc decît din soluţii foarte concentrate (deosebire de calciu).

Scanned with OKEN Scanner

Reactivi organici. *Rodizonatul de sodiu* formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat de culoare roșie-brună de rodizonat de bariu (deosebire de calciu):



Precipitatul este practic insolubil în acizi minerali diluați (HCl); are loc transformarea în rodizonat acid de bariu, de asemenea greu solubil (deosebire de stronțiu), de culoare roșie-aprinsă.

GRUPA a V-a ANALITICĂ

Din această grupă fac parte cationii metalelor alcaline: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, precum și ionii Mg^{2+} și NH_4^+.

Toți acești cationi au pe ultimul înveliș 8 electroni, din care cauză deformarea lor este minimă; ea crește însă cu raza ionului, de la Li^+ la Cs^+ și, în consecință, cationii cu volumul mai mare (Rb^+, Cs^+) formează combinații greu solubile mai numeroase. De asemenea, ei manifestă tendința de a forma „săruri duble" (complecși labili).

Elementele care generează acești cationi au o singură treaptă de valență. Li, Na, K, Rb și Cs în stare metalică sînt reducători foarte energici. De aceea, ionii pe care-i formează nu posedă proprietăți oxidante; cationii metalelor alcaline nu pot fi reduși decît de curentul electric.

Bazele corespunzătoare sînt baze tari (cu excepția NH_4OH — a vedea amănunte la ionul NH_4^+), solubile în apă.

Cationii din grupa a V-a sînt incolori și sărurile lor albe, cu excepția acelora în care anionul este colorat.

Ionul Mg^{2+} și Li^+ posedă o serie de însușiri prin care se diferențiază de ceilalți ioni din grupă, și totodată se aseamănă cu cei din grupa a IV-a analitică. Astfel, ei formează compuși greu solubili: fosfați, carbonați, fluoruri etc.

De asemenea, formează cu complexonul III compuși mai stabili decît cationii din celelalte grupe analitice.

Cationul Mg^{2+} posedă și o serie de însușiri prin care se aseamănă cu cationii grupei a III-a (Zn^{2+}, Al^{3+}).

Cationii grupei a V-a nu au reactiv de grupă, formînd în general săruri solubile.

Pentru cercetarea lor se folosesc reactivi specifici, dînd astfel posibilitatea de a fi cercetați unul în prezența celorlalți, reacțiile de identificare nefiind influențate într-o măsură apreciabilă pentru a denatura rezultatele obținute. Este necesară separarea în prealabil a Mg^{2+}, care ar da reacții comune cu cationii Na^+, Li^+ etc.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

MAGNEZIUL Mg

Greutatea atomică 24,32.
Numărul de ordine 12, grupa a II-a, perioada 3.
Straturile de electroni: 2, 8, 2.
Valenţa: II.
Raza ionului Mg^{2+} = 0,78 Å.

Magneziul formează un singur ion, Mg^{2+}, incolor, cu un strat periferic de 8 electroni. De fapt, ionul de magneziu este puternic hidratat, ceea ce explică de ce sărurile de magneziu cristalizează cu apă.

Ionul de magneziu, avînd un volum mic şi o sarcină electrică mare, are o tensiune de polarizare mare (1,46 v). Prin aceasta, ionul Mg^{2+} se deosebeşte de catonii metalelor alcalino-pămîntoase, asemănîndu-se mai mult cu ionii Be^{2+} şi Zn^{2+}, precum şi cu ionul Li^{+}. Astfel, el formează o serie de combinaţii greu solubile şi îndeosebi „săruri duble".

Tensiunea de polarizare relativ mare a ionului Mg^{2+} explică şi următoarele proprietăţi ale acestuia:

— este hidratat;
— formează o bază de tărie mijlocie, $Mg(OH)_2$;
— formează o serie de combinaţii greu solubile.

Tabelul XXVIII

Solubilitatea şi produsul de solubilitate a unor combinaţii greu solubile ale ionului Mg^{2+}

Compusul	Solubilitatea (moli/l)	P_S
$Mg(OH)_2$	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-12}$
$MgCO_3$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-13}$
MgF_2	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-9}$
$Mg(COO)_2$	$9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-5}$

Tabelul XXIX

Constantele de instabilitate a cîtorva complecşi ai magneziului

Complexul	$K_{instabil}$
$[Mg \cdot EDTA]^{2-}$	$2{,}04 \cdot 10^{-9}$
$[Mg \cdot NTA]^{-}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
$[Mg \cdot NDA]$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$

Ionul Mg^{2+} formează combinaţii complexe, dar puţin stabile. Mai stabili sînt complecşii formaţi cu complexoni, cu acid tartric etc. (vezi şi mai departe).

Cationul Mg^{2+} se comportă ca un acid slab:

$$Mg^{2+} + H_2O \rightleftarrows MgOH^{+} + H^{+}$$

Ionul Mg^{2+} prezintă puţine asemănări cu cationii grupei a V-a, dar se consideră că face parte din această grupă pentru consideraţii de ordin practic; el face de fapt trecerea de la grupa a IV-a la a V-a, adică posedă o serie de proprietăţi comune cationilor grupei a IV-a, dar şi o serie de însuşiri prin care se deosebeşte de aceştia. Astfel, ionul Mg^{2+} precipită cu carbonaţii, fosfaţii, fluorurile, ferocianurile etc.

Ionul Mg^{2+} prezintă şi proprietăţi comune cationilor grupei a III-a (îndeosebi cationii Al^{3+} şi Zn^{2+}). Astfel, sulfura de amoniu precipită ionul Mg^{2+} sub formă de hidroxid (asemănare cu Al^{3+}):

$$Mg^{2+} + (NH_4)_2S + 2H_2O \rightleftarrows Mg(OH)_2 + 2NH_4^{+} + H_2S$$

În mediu tamponat (NH_4^+/NH_4OH), fosfatul de sodiu formează cu ionul Mg^{2+} fosfatul dublu de magneziu și amoniu (asemănare cu ionul Zn^{2+}).

Magneziul formează un singur oxid, MgO, de culoare albă.

Hidroxidul de magneziu se formează, în afara reacției dintre metal și apă, prin reacția dintre sărurile de magneziu și hidroxizii alcalini sau de amoniu. Hidroxidul de magneziu se formează și pe cale indirectă, și anume prin reacția dintre sărurile de magneziu și sărurile acizilor slabi (carbonați, borați alcalini etc.), ca urmare a hidrolizei acestor săruri, care creează mediul alcalin favorabil.

În mediu slab alcalin (NH_4OH/NH_4Cl), sărurile de magneziu formează cu fosfatul de sodiu, fosfatul dublu de magneziu și amoniu, care este mai puțin solubil decît hidroxidul de magneziu.

Magneziul metalic fiind un reducător foarte puternic ($E_o = -2{,}34$ v), cationul corespunzător nu acționează ca oxidant decît față de reducători foarte energici (practic față de curentul electric).

Magneziul deplasează hidrogenul din apă cu încetul, dar reacția cu acizii se produce energic.

IONUL Mg^{2+}

Reacții pe cale uscată

— Combinațiile magneziului nu colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz: uneori, acestea produc scîntei.

— Combinațiile magneziului încălzite pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu, lasă un reziduu de oxid alb strălucitor (asemănare cu Ca, Sr, Ba):

$$Mg^{2+} + Na_2CO_3 = MgO + CO_2 + 2Na^+$$

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfat de magneziu.

1. *Hidroxizii alcalini* formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb de hidroxid de magneziu:

$$Mg^{2+} + 2\,HO^- = Mg(OH)_2$$

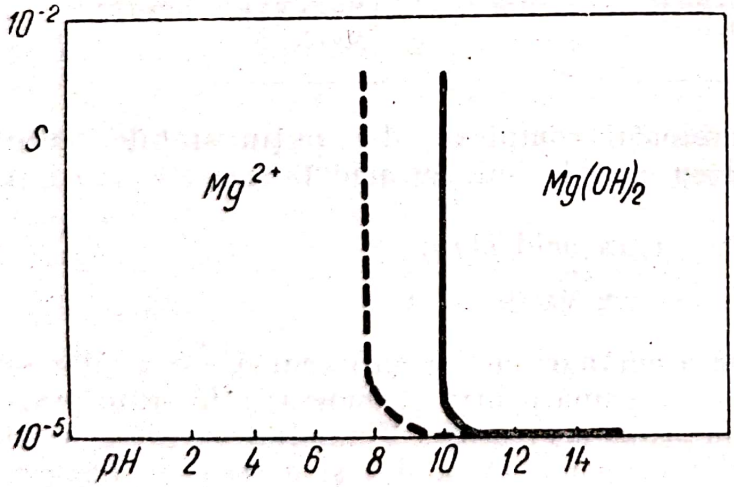


Fig. 58. — Solubilitatea hidroxidului de magneziu în funcție de pH.

În soluții 0,01 m formarea hidroxidului de magneziu începe la pH 9,4, sfîrșitul precipitării fiind la pH 10,9 (solubilitatea produsului variază în timp din cauza unor forme mai greu solubile care iau naștere).

Hidroxidul de magneziu este solubil în acizi minerali, acid acetic, clorură de amoniu etc.

2. *Hidroxidul de amoniu* formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb de hidroxid de magneziu:

$$Mg^{2+} + 2\,NH_4OH \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2NH_4^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Precipitarea nu este completă, deoarece din reacție rezultă o sare de amoniu, care împreună cu NH_4OH formează o soluție tampon; pH al soluției scade sub valoarea celui la care începe precipitarea $Mg(OH)_2$. Ionii de amoniu rezultați din reacție retrogradează disocierea hidroxidului de amoniu, încît cantitatea de ioni HO^- puși în libertate de acesta este prea mică pentru a se depăși valoarea produsului de solubilitate a $Mg(OH)_2$ deci pentru a se forma precipitatul.

Dacă se adaugă de la început o sare de amoniu, hidroxidul de amoniu nu mai precipită ionul Mg^{2+}, deoarece pH al soluției este din primul moment sub limita la care începe precipitarea.

3. *Carbonații alcalini* formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb de carbonat bazic de magneziu:

$$(X + y)Mg^{2+} + (x + y)CO_3^{2-} + yH_2O = (MgCO_3)_x \cdot (Mg(OH)_2)_y + yCO_2$$

Precipitatul are o compoziție variabilă, în funcție de concentrație și temperatură. El este solubil în acizi minerali (chiar acidul carbonic îl dizolvă cu formare de carbonat acid de magneziu), în acid acetic, săruri de amoniu.

Formarea carbonatului bazic se explică prin faptul că hidroxidul de magneziu se formează la un pH apropiat de cel la care precipită carbonatul de magneziu (solubilitatea lor fiind apropiată), așa încît concomitent se formează cei 2 produși greu solubili.

Carbonatul de amoniu nu precipită ionul Mg^{2+} decît din soluții concentrate și după un anumit timp.

4. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Mg^{2+}, în prezența hidroxidului de amoniu și clorurii de amoniu (soluție tampon), un precipitat alb, cristalin, de fosfat dublu de magneziu și amoniu:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH = MgNH_4PO_4 + H_2O$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și în acid acetic.

Reacția se execută în prezența clorurii de amoniu pentru a împiedica precipitarea hidroxidului de magneziu.

Se recomandă următoarea tehnică: soluția de analizat se tratează cu acid clorhidric, apoi se adaugă fosfat de sodiu și se încălzește la fierbere; după aceea se alcalinizează cu amoniac (pînă la virajul fenolftaleinei în roz). În aceste condiții se formează cristale caracteristice de fosfat dublu de magneziu și amoniu.

5. *Hexahidroxistibiatul de potasiu* formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb, cristalin, de hexahidroxistibiat de magneziu:

$$Mg^{2+} + 2[Sb(OH)_6]^- = Mg[Sb(OH)_6]_2$$

Reacția de precipitare se efectuează în mediu neutru sau slab alcalin. În mediu acid are loc formarea oxidului de antimoniu hidratat, voluminos.

6. *Oxalatul de amoniu* formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat alb, cristalin, de oxalat de magneziu:

$$Mg^{2+} + (COO)_2^{2-} \rightleftharpoons Mg(COO)_2$$

Precipitarea nu are loc decît după un anumit timp și din soluții suficient de concentrate (reacție incompletă). În prezența alcoolului etilic, precipitarea este completă. Precipitatul este solubil în acizi minerali și parțial în săruri de amoniu.

Scanned with OKEN Scanner

7. *Iodul*, în mediu alcalin, este adsorbit de hidroxidul de magneziu, acesta din urmă colorîndu-se în brun.

În soluție ia naștere următorul sistem în echilibru:

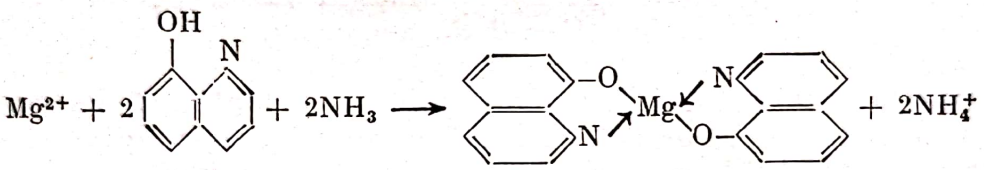
$$J_2 + 2HO^- \rightleftarrows J^- + JO^- + H_2O$$

Ionii Mg^{2+} consumă ionii HO^- cu formarea $Mg(OH)_2$, echilibrul deplasîndu-se spre stînga, iar iodul elementar este absorbit de către hidroxidul format.

Reacția nu are loc în prezența sărurilor de amoniu, care împiedică formarea hidroxidului de magneziu.

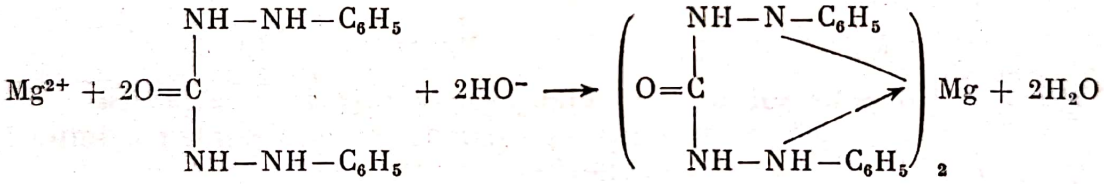
Reactivi organici

1. *Orto-oxichinolina (oxina)* formează cu ionul Mg^{2+} un precipitat galben-brun de oxinat de magneziu (complex intern):



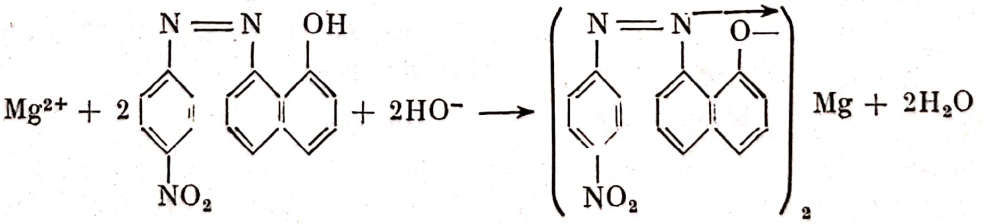
Formarea precipitatului are loc la un pH 9,5—12,5. Precipitatul este solubil în acizi minerali, în acid acetic.

2. *Difenilcarbazida* formează cu ionul Mg^{2+}, în mediu alcalin, un complex colorat în roșu violet:



Reacția este împiedicată de ionii Hg^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, CrO_4^{2-} etc.

3. *Magnezonul II* (para-nitrobenzen-azo-α-naftol) formează cu ionul Mg^{2+} o colorație albastră:



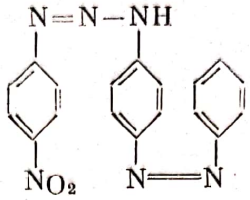
Reacția se execută astfel: soluția conținînd ionul Mg^{2+} se acidulează cu HCl, se adaugă 3—4 picături din soluția de reactiv[1] și apoi un exces soluție de hidroxid de sodiu 4 n.

Reacția este pozitivă și în prezența ionilor Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, As^{III}, Sb^{III}. Ionii Fe^{3+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}, Al^{3+}, Be^{2+} împiedică reacția.

[1] Soluția de reactiv se prepară dizolvînd 1 g substanță în 100 ml NaOH 1%.

Scanned with OKEN Scanner

4. *Para-nitrobenzen-diazoamino-azobenzenul*



formează cu ionul Mg^{2+}, în mediu alcalin, un complex colorat în albastru. Reacția este foarte sensibilă.

5. *Galbenul de titan* (galbenul de tiazol) este adsorbit de hidroxidul de magneziu, producîndu-se o schimbare de culoare de la galben la roșu.

La o picătură din soluția de cercetat se adaugă 8 picături complexon III. Se lasă pe baia de apă un minut, apoi se adaugă o picătură galben de titan și hidroxid alcalin.

LITIUL Li

Greutatea atomică 6,94
Numărul de ordine 3, grupa I, perioada 2.
Straturile de electroni: 2, 1.
Valența I.
Raza ionului $Li^+ = 0{,}78$ Å.

Litiul, cel mai ușor metal cunoscut, prezintă o serie de proprietăți prin care se aseamănă cu metalele alcaline, și altele prin care se apropie de metalele alcalino-pămîntoase. De altfel și proprietățile analitice situează acest element între grupele a IV-a și a V-a.

Litiul formează un singur ion, Li^+, incolor, care este hidratat (este mai puternic hidratat decît ceilalți ioni ai metalelor alcaline). Sărurile lui cristalizează cu apă.

Potențialul normal al litiului, în stare topită, este mai mic decît al celorlalte metale alcaline ($E_o = -2{,}3$ v), dar în soluție este mai mare decît al Na și K ($E_o = -3{,}02$ v). Aceasta se datorește faptului că ionul Li^+ este mai puternic hidratat în soluție decît ionii celorlalte metale alcaline.

Oxidul de litiu Li_2O (prin încălzire, litiul formează în cea mai mare parte oxidul normal și mai puțin Li_2O_2) reacționează cu apa pentru a forma hidroxidul:

$$Li_2O + H_2O = 2\ LiOH$$

Reacția cu apa este mai lentă decît în cazul oxizilor celorlalte metale alcaline.

Punctele de topire și de fierbere ale litiului sînt mult mai mari decît ale celorlalte metale alcaline.

De asemenea, cationul Li^+ prezintă o tendință mai accentuată de a forma complecși, fără ca aceasta să constituie o proprietate caracteristică (de exemplu, cu complexon III formează complecși cu $K_{instab.} = 1{,}6.10^{-3}$.

În cadrul grupei, ionul Li^+ se aseamănă mai mult cu ionul Na^+.

Scanned with OKEN Scanner

Reacții pe cale uscată. Combinațiile litiului colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în roșu carmin. Culoarea este mascată de cea a sodiului.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură sau azotat de litiu.

1. *Carbonatul de amoniu* formează cu ionul Li^+, la cald, un precipitat alb de carbonat de litiu, solubil în acizi minerali și în acid acetic. În prezența sărurilor de amoniu, precipitarea este incompletă:

$$2LiCl + (NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows Li_2CO_3 + 2NH_4Cl$$

Un exces de săruri de amoniu împiedică precipitarea Li_2CO_3, consecință a retrogradării disocierii electrolitice a carbonatului de amoniu, care, în asemenea condiții, nu mai aduce în soluție o cantitate suficientă de ioni precipitanți pentru a depăși produsul de solubilitate a Li_2CO_3. Totodată, pH al soluției scade sub valoarea corespunzătoare pH de precipitare al Li_2CO_3.

Carbonații alcalini, la fierbere, formează un precipitat de Li_2CO_3, reacția fiind totală:

$$2LiCl + Na_2CO_3 = Li_2CO_3 + 2NaCl$$

O concentrație mare de halogenuri alcaline determină solubilizarea parțială a carbonatului.

2. *Fosfatul de sodiu* formează cu ionul Li^+, în soluții destul de concentrate și în prezența hidroxizilor alcalini, la cald, un precipitat alb cristalin de fosfat de litiu terțiar, solubil în acizi minerali și în acid acetic:

$$3Li^+ + HPO_4^{2-} + HO^- = Li_3PO_4 + H_2O$$

Precipitarea Li_3PO_4 nu are loc în absența hidroxizilor alcalini, din cauza ionilor H^+ ce ar rezulta din reacție:

$$3Li^+ + HPO_4^{2-} = Li_3PO_4 + H^+$$

Se procedează astfel: soluția conținînd ionul Li^+ se tratează cu NaOH, se aduce la fierbere și se concentrează la 1/2 volum, după care se adaugă un volum egal de reactiv și se aduce din nou la fierbere (se formează și o cantitate mică de $NaLi_2PO_4$).

Deoarece solubilitatea Li_3PO_4 în alcool este mai mică decît în apă, precipitarea poate fi înlesnită prin adăugare de alcool.

3. *Fluorura de amoniu* formează cu ionul Li^+, în prezența unui exces de amoniac, un precipitat alb gelatinos de fluorură de litiu:

$$Li^+ + F^- = LiF$$

Precipitarea are loc treptat.

4. *Feriperiodatul de potasiu* formează cu sărurile de litiu, în mediu alcalin, un precipitat alb gălbui de feriperiodat de litiu și potasiu:

$$Li^+ + K_2Fe[JO_6] = LiKFe[JO_6] + K^+$$

În prezența unui mare exces de hidroxid alcalin, se formează un alt produs de culoare albă.

5. *Acizii grași superiori*[1] (stearic etc.), în mediu amoniacal, formează cu sărurile de litiu un precipitat alb de stearat de litiu:

$$CH_3(CH_2)_{16}COONH_4 + LiCl \rightleftarrows CH_3(CH_2)_{16}COOLi + NH_4Cl$$

[1] Caley E. R. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, nr. 52, p. 2754.

Scanned with OKEN Scanner

SODIUL Na

Greutatea atomică 22,991.
Numărul de ordine 11, grupa I, perioada 3.
Straturile de electroni: 2, 8, 1.
Valența I.
Raza ionului $Na^+ = 0,95$ Å.

Sodiul metalic se caracterizează printr-o reactivitate mare, la fel ca celelalte metale alcaline.

Reactivitatea metalelor alcaline nu este însă egală și ea se mărește o dată cu creșterea numerelor de ordine. Creșterea reactivității merge paralel cu creșterea razelor atomice, adică a distanțelor dintre electronul de valență de pe stratul periferic și nucleu. Această regularitate este ușor de explicat: cu cît electronul de valență este mai depărtat de nucleu, cu atît mai slabă este legătura dintre el și nucleu, și cu atît mai ușor se rupe această legătură.

Deoarece reactivitatea metalelor este determinată de ușurința cu care cedează electronii lor de valență, este evident că ea crește în ordinea Li, Na, K, Rb, Cs.

Prin eliminarea electronului de pe ultimul înveliș, atomul de sodiu trece în ionul pozitiv Na^+. Acest ion are 8 electroni pe stratul periferic și, datorită acestei structuri, el prezintă o serie de proprietăți. Ionul Na^+ nu are tendința de a se deforma și nici de a deforma alți ioni, decît într-o mică măsură. Ionul este incolor.

Sodiul reacționează cu oxigenul formînd peroxid de sodiu:

$$2Na + O_2 = Na_2O_2$$

Oxidul normal se obține prin reducerea peroxidului:

$$Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$$

Sodiul reacționează energic cu halogenii, formînd halogenuri. Reacția cu halogenii și cu metaloizii în general, este cu atît mai energică cu cît caracterul lor electronegativ este mai pronunțat.

Sodiul metalic descompune apa cu eliberare de hidrogen:

$$2Na + 2H_2O = H_2 + 2NaOH$$

Datorită ușurinței cu care cedează electronul de pe învelișul exterior, sodiul deplasează hidrogenul și din alte combinații: acizi, amoniac, alcool etc.

Potențialul electrodic al sodiului în soluție apoasă este:

$E_o = -2,712$ volți, iar în topitură este $E_o = -2,4$ volți.

Datorită marei lui tendințe de a se ioniza, sodiul pierde ușor electronul periferic chiar atunci cînd se ilumineză suprafața lui, curată (fenomen fotoelectric).

Sărurile de sodiu sînt ușor solubile în apă. Puține sînt greu solubile, ca de exemplu: $Na[Sb(OH)_6]$, acetații dubli sau tripli de uranil.

Deoarece volumul ionului de sodiu este mic, el este puternic hidratat, formînd cristalohidrați.

Ionul de sodiu nu are proprietăți oxidante și nici reducătoare (metalele puternic reducătoare dau naștere la ioni fără caracter oxidant).

În soluțiile lor apoase, sărurile de sodiu sînt puternic disociate în ioni.

Scanned with OKEN Scanner

Sărurile nu sînt solubile în alcool, deoarece ionul de sodiu nu se solvatează.

Tabelul XXX

Solubilitatea sărurilor exprimată în grame sare anhidră la 100 g soluție, la 18°—20°

NaF	4,2	$NaClO_3$	50
$NaCl$	35,9	$NaClO_4$	65
Na_2CO_3	18	Na_2SO_4	16
Na_3PO_4	11	$NaNO_3$	47

IONUL Na^+

Reacții pe cale uscată. Combinațiile sodiului colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în galben-intens.

Reacția în flacără este foarte sensibilă, putîndu-se recunoaște pînă la 10^{-7} dintr-un mg sodiu.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de clorură sau azotat de sodiu.

1. *Hexahidroxistibiatul de potasiu*, impropriu numit pirostibiat de potasiu, formează în soluțiile sărurilor de sodiu, în mediu neutru sau slab alcalin, un precipitat alb, microcristalin, greu:

$$Na^+ + [Sb(OH)_6]^- = Na[Sb(OH)_6]$$

Formarea precipitatului este înlesnită prin frecarea pereților eprubetei cu o baghetă de sticlă. Reacția are loc mai ușor cu soluții concentrate. În soluții diluate, precipitarea se produce după cîteva ore. În soluții foarte diluate nu se formează precipitat.

Cercetarea ionului Na^+ prin această reacție se execută numai după separarea completă a cationilor din celelalte grupe analitice, precum și a ionilor din aceeași grupă analitică NH_4^+ și Mg^{2+}; magneziul formează și el o combinație: $[Mg(H_2O)_6]\ [Sb(OH)_6]_2$. De asemenea, mediul nu trebuie să fie acid, deoarece hexahidroxistibiatul de sodiu este descompus de acizii minerali, cu formarea unui precipitat alb amorf de pentoxid de stibiu hidratat:

$$2Na[Sb(OH)_6] + 2H^+ = 2Na^+ + Sb_2O_5 \cdot 3H_2O + 4H_2O$$

Hexahidroxistibiatul de sodiu se recunoaște ușor prin faptul că este colțuros la pipăit.

Sensibilitatea reacției este 10^{-4} g.

2. *Acetatul de uranil* formează cu ionul Na^+, în mediu de acid acetic, un precipitat galben cristalin:

$$Na^+ + UO_2^{2+} + 3CH_3COO^- = NaUO_2(CH_3COO)_3$$

Reacția este mai sensibilă dacă se lucrează în prezență de acetat de zinc sau acetat de magneziu, cînd se obține un precipitat cristalin:

$$Na^+ + 3UO_2^{2+} + Zn^{2+} + 9CH_3COO^- = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția se execută adăugînd 5—10 picături reactiv la 2—3 ml soluție de cercetat.

Reacția este împiedicată de sărurile de potasiu și amoniu (dacă concentrația lor depășește 25 g/l), de sărurile de litiu, de stronțiu, de anionii tartrat, fosfat, arseniat, oxalat, ferocianhidric etc.

3. *Acidul dihidroxitartaric*

$$\begin{array}{l}(HO)_2C-COOH\\ \quad\quad|\\ (HO)_2C-COOH\end{array}$$

formează cu ionul Na^+ un precipitat cristalin.

Reacția se execută astfel: soluția de cercetat, răcită la 0—5°, se amestecă cu un volum egal de reactiv[1] și se lasă în repaus; apare un precipitat alb cristalin, care la microscop se prezintă sub forma unor agregate asemănătoare diamantelor. Precipitarea are loc din soluții suficient de concentrate în ioni Na^+ și neutre.

Împiedică reacția toți cationii în afara celor din grupa a V-a, precum și anionii borat, fosfat, acetat.

4. *Acidul fluosilicic concentrat* formează cu ionul Na^+ un precipitat alb cristalin de fluosilicat de sodiu:

$$2Na^+ + H_2[SiF_6] = Na_2[SiF_6] + 2H^+$$

Precipitarea trebuie să aibă loc la o temperatură mai mare decît 20°.

Împiedică reacția ionii K^+, NH_4^+, ai metalelor grele.

POTASIUL K

Greutatea atomică 39,1.

Numărul de ordine 19, grupa I, perioada 4.

Straturile de electroni: 2, 8, 8, 1.

Valența I.

Raza ionului $K^+ = 1{,}33$ Å.

Potasiul este un metal cu reactivitate foarte mare (vezi sodiul).

Potențialul electrodic al potasiului, în stare topită, este $E_o = -2{,}6$ volți, iar în soluție apoasă $E_o = -2{,}9$ volți.

Ionul de potasiu are 8 electroni pe ultimul strat. El este un polarizant slab. Nu are proprietăți oxidante și nici reducătoare. Nu formează complecși.

Hidroxidul de potasiu este o bază foarte puternică, în soluție apoasă fiind disociat aproape complet în ioni. Prin dizolvare în apă se degajă o cantitate mare de căldură și ar fi de așteptat ca solubilitatea să scadă cu temperatura. În realitate se întîmplă tocmai contrariul, din cauza hidratării ionilor pozitivi.

Hidroxidul de potasiu formează trei hidrați (mono, di și tetra) care pot fi obținuți în stare cristalină.

---

[1] Soluția de reactiv se prepară din 1 g acid dihidroxitartaric dizolvat în 20 ml apă, la care se adaugă o picătură fenolftaleină, se răcește la 0°, apoi se introduce soluție normală de KOH pînă la apariția unei nuanțe roz. Se păstrează la 0°—5°.

Scanned with OKEN Scanner

La temperatura obișnuită este stabil dihidratul; acesta se dizolvă în apă cu absorbție de căldură. În felul acesta se explică variația solubilității cu temperatura menționată mai sus.

Hidroxidul de potasiu se dizolvă ușor în alcool.

Sărurile de potasiu sînt albe, cu excepția acelora al căror anion este colorat. În general, sărurile sînt solubile în apă și în majoritate sînt anhidre (excepție: $KF.2H_2O$).

Sărurile de potasiu nu sînt solubile în alcool, din cauză că ionii nu se solvatează în alcool.

Tabelul XXXI

Principalele combinații ale potasiului greu solubile; solubilitatea și produsul lor de solubilitate la 18°—20°

Combinația	Solubilitatea (mol/l)	P_s
$K_2Na[Co(NO_2)_6]$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-11}$
$K_2[SiF_6]$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-6}$
$KHC_4H_4O_6$	$2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$
$K_2[PtCl_4]$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	$4{,}9 \cdot 10^{-5}$
$KClO_4$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1{,}07 \cdot 10^{-2}$

IONUL K^+

Reacții pe cale uscată. Combinațiile potasiului colorează flacăra incoloră a unui bec de gaz în violet. Culoarea violetă este mascată de culoarea galbenă a sodiului, chiar dacă acesta din urmă se găsește în cantități foarte mici. Dacă se privește flacăra becului printr-o sticlă de cobalt, se poate distinge culoarea caracteristică a potasiului.

Reacții pe cale umedă

1. *Acidul tartric* formează cu ionul K^+, în soluții neutre, un precipitat microcristalin alb de tartrat acid de potasiu:

$$KCl + \begin{matrix} COOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} COOK \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{matrix} + HCl$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și în hidroxizi alcalini:

$$KHC_4H_4O_6 + H^+ = K^+ + H_2C_4H_4O_6$$

$$KHC_4H_4O_6 + HO^- = K^+ + [C_4H_4O_6]^{2-} + H_2O$$

Tartratul acid de potasiu este practic insolubil în acid acetic și în alcool.

Deoarece din reacția de precipitare de mai sus rezultă un acid mineral, care dizolvă parțial precipitatul, reacția nu este totală. De aceea, se execută în prezența acetatului de sodiu, care formează în soluție amestecul tampon CH_3COONa/CH_3COOH. Ionul acetat leagă acidul mineral sub formă de

Scanned with OKEN Scanner

CH_3COOH, puțin disociat, care nu are acțiune dizolvantă asupra precipitatului și echilibrul este astfel deplasat spre dreapta:

$$KCl + CH_3COONa + \begin{matrix}COOH\\|\\CHOH\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{matrix} = CH_3COOH + \begin{matrix}COOK\\|\\CHOH\\|\\CHOH\\|\\COOH\end{matrix} + NaCl$$

La pH 3,4 corespunde minimum de solubilitate a tartratului acid.

Precipitarea tartratului acid nu are loc imediat întotdeauna, deoarece acesta are tendința de a forma soluții suprasaturate și pentru a amorsa cristalizarea, se freacă pereții eprubetei cu o baghetă de sticlă.

Cînd concentrația soluției în sare de potasiu este mică, precipitarea are loc mai greu; ea poate fi accelerată fie prin frecarea pereților eprubetei, fie, mai ales, prin adăugare de alcool sau benzină.

Reacția cu acid tartric este pozitivă și cu sărurile de amoniu.

Pentru a diferenția tartratul acid de potasiu de cel de amoniu, se calcinează precipitatul. În cazul tartratului acid de potasiu rămîne un reziduu format din cărbune și carbonat de potasiu, care face efervescență la tratare cu acizi; tartratul acid de amoniu lasă numai un reziduu de cărbune, care nu face efervescență cu acizii.

2. *Acidul percloric* (sau percloratul de sodiu) dau cu ionul K^+ un precipitat alb cristalin, greu solubil în acizi diluați, în hidroxizi alcalini și în alcool:

$$ClO_4^- + K^+ = KClO_4$$

Aceeași reacție are loc și cu ionul NH_4^+, dar spre deosebire de percloratul de amoniu, percloratul de potasiu se descompune prin calcinare, în O_2 și KCl, sare fixă, pe cînd cel de amoniu nu lasă nici un reziduu, clorura de amoniu fiind volatilă:

$$KClO_4 = KCl + 2O_2$$

3. *Acidul cloroplatinic* formează cu ionul K^+, în soluții concentrate, un precipitat galben cristalin de cloroplatinat de potasiu:

$$2K^+ + H_2[PtCl_6] = K_2[PtCl_6] + 2H^+$$

Deoarece solubilitatea cloroplatinatului este mai mică în alcool, precipitarea se face în prezența alcoolului 80°.

Precipitarea hexacloroplatinatului de potasiu este anevoiasă în prezența ionilor J^- și CN^-, din cauză că se formează complecși solubili, în care locul clorului este ocupat de J^-, CN^-.

Prin calcinare, cloroplatinatul de potasiu se descompune:

$$K_2[PtCl_6] = 2KCl + Pt + 2Cl_2$$

Rămîne un reziduu de KCl și Pt, care, luat cu apă și apoi tratat din nou cu reactiv, depune cloroplatinatul de potasiu, spre deosebire de sarea respectivă de amoniu care prin calcinare lasă numai un rezidiu de Pt.

4. *Acidul hexafluosilicic* formează cu ionul K^+, în mediu neutru (reactivul fiind în exces mare), un precipitat alb gelatinos:

$$2K^+ + H_2[SiF_6] = K_2[SiF_6] + 2H^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Prezența sărurilor de amoniu nu incomodează.

Pentru a avea excesul necesar de reactiv se întrebuințează 5 ml din soluția acestuia pentru 1 ml soluție sare de potasiu.

Prin calcinare, fluosilicatul de potasiu lasă un reziduu de KF:

$$K_2[SiF_6] = 2\ KF + SiF_4 \text{ volatil}$$

5. *Cobaltihexanitritul trisodic*[1] formează cu sărurile de potasiu, în soluții neutre sau acetice, un precipitat galben cristalin de cobaltihexanitrit de potasiu și sodiu:

$$2\ KCl + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2NaCl$$

Reacția se execută în mediu neutru sau acetic, deoarece în mediu alcalin se formează $Co(OH)_3$, iar în prezența acizilor minerali precipitatul se dizolvă cu formare de $H_3[Co(NO_2)_6]$.

Reacția este foarte sensibilă.

Reacția este și mai sensibilă în prezența sărurilor de argint, din cauza formării hexanitrocobaltiatului de potasiu și argint mai greu solubil.

Sărurile de amoniu reacționează și ele cu acest reactiv.

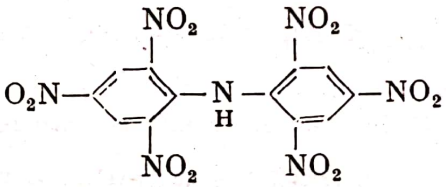
6. *Bismutotiosulfatul de sodiu*[2] formează cu ionul K^+ un precipitat galben cristalin de bismutotiosulfat de potasiu, greu solubil în alcool, spre deosebire de sarea de sodiu (solubilă în alcool):

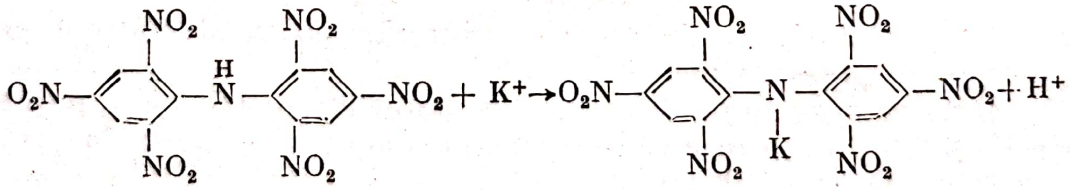
$$3K^+ + Na_3[Bi(S_2O_3)_3] = K_3[Bi(S_2O_3)_3] + 3Na^+$$

Sărurile de amoniu, bariu, stronțiu împiedică reacția.

Reactivi organici

1. *Dipicrilamina* [3] (hexanitrodifenilamina) formează cu sărurile de potasiu un precipitat roșu portocaliu:





La 20 ml soluție de cercetat se adaugă 5 ml soluție apoasă 10% de reactiv; se formează imediat precipitatul roșu-portocaliu. În soluții diluate, precipitatul se formează după cîtva timp.

Sensibilitatea 1:2 500.

Ionul Ba^{2+} împiedică reacția.

---

[1] L. L. de Koninck — *Z. anal. Chem.*, 1881, nr. 20, p. 390.

[2] A. Carnot — *Berl.*, 1876, nr. 9, p. 1434; *Compt. rend.*, 1876, nr. 83, p. 390.

[3] N. S. Poluektov — *Mikrochemie*, 1933—1934, nr. 14, p. 265.

Scanned with OKEN Scanner

AMONIUL NH_4^+

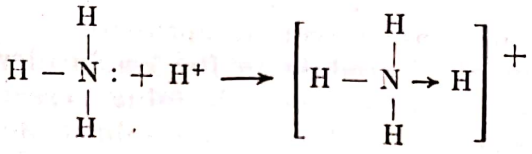
Greutatea radicalului NH_4 18,04.
Valența I.
Raza ionului NH_4^+ = 1,43 Å.

Radicalul amoniu electric neutru nu a putut fi izolat din cauza marii lui nestabilități; o dată format, acesta se și descompune în amoniac și hidrogen. Totuși s-a putut obține amalgamul de amoniu, un corp buretos, voluminos, gras la pipăit, strălucitor, negru-cenușiu, care prezintă asemănări cu amalgamele metalelor alcaline; amalgamul este de asemenea, nestabil, el putînd fi păstrat numai la temperaturi coborîte. În condiții normale de temperatură și presiune, amalgamul de amoniu se descompune foarte ușor în mercur, amoniac și hidrogen.

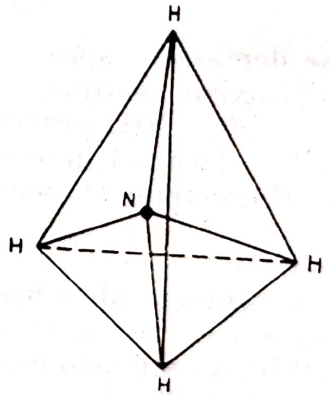
Amalgamul de amoniu are proprietățile radicalului amoniu, care se aseamănă cu ale metalelor alcaline. De exemplu, el deplasează cuprul din soluțiile sărurilor lui:

$$2NH_4 + CuSO_4 = Cu + (NH_4)_2SO_4$$

Ionul NH_4^+, existent în soluția sărurilor de amoniu, se formează prin adiția unui proton, fie de la un acid, fie de la apă, la perechea de electroni neparticipanți ai azotului din molecula amoniacului (legătură covalent-coordinativă):



Ionul format astfel se poate înscrie într-un tetraedru regulat, în colțurile căruia se găsesc cei patru atomi de hidrogen, iar în centru atomul de azot. Aceasta arată că cele patru legături N — H sînt egale, deși una din ele se stabilește prin perechea de electroni neparticipanți ai azotului.



Ionul NH_4^+ se disociază în NH_3 și H^+, dar constanta de disociere are o valoare mică:

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+;\ K = 5 \cdot 10^{-10}$$

Prin urmare, ionul NH_4^+ se comportă ca un acid.

Baza corespunzătoare ionului NH_4^+ se formează prin reacția dintre amoniac și apă. Amoniacul, care este foarte solubil în apă, se dizolvă în cea mai mare parte ca atare. Numai 0,42% din moleculele de amoniac dizolvate se găsesc hidratate, deci numai o cantitate foarte mică se găsește sub formă de NH_4OH, care se disociază în ioni NH_4^+ și HO^-:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

Există deci două echilibre în soluția de amoniac, unul de hidratare și altul de disociere electrolitică. La temperatura obișnuită, echilibrul este deplasat spre stînga, fapt care explică de ce soluția are miros de amoniac. Constanta de disociere a NH_4OH depinde de aceste două echilibre și ea are o valoare mică ($1,8 \cdot 10^{-5}$); hidroxidul de amoniu este o bază slabă.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul NH_4^+ prezintă numeroase proprietăţi asemănătoare cu cele ale ionilor metalelor alcaline şi îndeosebi cu ale ionilor Rb^+ şi K^+.

Combinaţiile amoniului sînt incolore, solubile în apă. Soluţiile apoase ale sărurilor cu acizi tari au caracter slab acid, din cauza hidrolizei:

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

sau după teoria protonică:

$$NH_4^+ + HOH \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

IONUL NH_4^+

Reacţii pe cale uscată. Prin încălzire, sărurile de amoniu se disociază termic cu eliberarea amoniacului. Descompunerea termică poate duce la volatilizarea completă a sării, în cazul cînd şi acidul sării este volatil; de exemplu, halogenurile:

$$NH_4Cl = NH_3 + HCl$$

sau lasă un rezidiu, dacă acidul sării nu este volatil; de exemplu:

$$(NH_4)_3PO_4 = HPO_3 + 3\ NH_3 + H_2O$$

În cazul halogenurilor de amoniu, în funcţie de temperatură produşii de disociere termică se pot recombina, reconstituind halogenura sub formă de depozit cristalin pe pereţii reci ai eprubetei.

— Sărurile de amoniu introduse în flacăra incoloră a unui bec de gaz prezintă la volatilizare o aureolă verzuie (abia perceptibilă).

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de clorură de amoniu.

1. *Hidroxizii metalelor alcaline* descompun sărurile de amoniu cu eliberarea amoniacului, deoarece echilibrele:

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + HO^-$$

se deplasează spre stînga datorită ionilor HO^- în exces aduşi în soluţie de hidroxizii alcalini.

Ionii NH_4^+ proveniţi prin disocierea sării de amoniu se unesc cu ionii HO^-, formînd molecule nedisociate de NH_4OH, care sînt însă nestabile şi se descompun. O uşoară încălzire înlesneşte degajarea amoniacului din soluţie:

$$NH_4^+ + HO^- = NH_3 + H_2O$$

Amoniacul se poate recunoaşte prin miros sau prin fumul pe care îl formează cu acidul clorhidric concentrat, sau prin albăstrirea unei hîrtii de turnesol, sau prin înnegrirea unei hîrtii de filtru îmbibată cu azotat mercuros. În acest din urmă caz rezultă un amestec de mercur metalic şi azotat amidooxidimercuric:

$$2Hg^{2+} + 4NH_3 + H_2O + NO_3^- = \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\!\!>NH_2\right] NO_3 + 2Hg + 3NH_4^+$$

2. *Reactivul Nessler* (tetraiodomercuriatul de potasiu în mediu alcalin) formează cu ionul NH_4^+ un precipitat roşu-brun de iodură amidooxidimercurică:

$$NH_4^+ + 4HO^- + [HgJ_4]^{2-} = \left[O\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\!\!>NH_2\right] J + 7J^- + 3H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

După unii autori, precipitatul format ar fi o triiodură amidodimercurică:

$$2[HgJ_4]^{2-} + NH_3 + HO^- = \begin{matrix} J-Hg \\ J-Hg \end{matrix}\!\!>\!NH_2-J + 5J^- + H_2O$$

Gh. Ciogolea și colaboratorii au arătat că se formează de fapt un amestec din cei doi produși[1].

Dacă concentrația în amoniac este mică, se obține numai o coloratie galbenă. Sensibilitatea reacției este foarte mare, încît urme de amoniac pot fi puse în evidență cu acest reactiv.

3. Datorită proprietăților asemănătoare cu ale ionului K^+, ionul NH_4^+ dă cu diferiți reactivi ai potasiului precipitate asemănătoare. Pentru diferențiere este indicat să se facă încă o reacție de caracterizare, de exemplu cu reactivii următori:

a. *Acidul tartric* formează un precipitat alb-cristalin, solubil în acizi minerali, greu solubil în acid acetic (reacția se execută în soluție tamponată CH_3COONa/CH_3COOH). Precipitatul de tartrat acid de amoniu se deosebește de cel corespunzător al potasiului prin faptul că, la calcinare, lasă un reziduu care nu face efervescență cu acizii.

b. *Acidul cloroplatinic* formează cu sărurile de amoniu un precipitat galben-cristalin de cloroplatinat de amoniu, solubil în acizi minerali, greu solubil în alcool și în soluții concentrate de NH_4Cl:

$$2\ NH_4^+ + H_2[PtCl_6] \rightleftarrows (NH_4)_2[PtCl_6] + 2\ HCl$$

Aceeași reacție o dă și ionul K^+, dar spre deosebire de combinația acestuia, cloroplatinatul de amoniu lasă prin calcinare un rezidiu, care, la tratare din nou cu reactiv, nu mai formează un precipitat galben, din cauză că sarea de amoniu rezultată (NH_4Cl) se volatilizează și, în felul acesta, dispar ionii precipitabili:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] \longrightarrow Pt + 2\ NH_4Cl + 2\ Cl_2$$

c) *Cobaltihexanitritul trisodic* formează cu sărurile de amoniu un precipitat galben de hexanitrocobaltiat de amoniu:

$$3\ NH_4^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = (NH_4)_3[Co(NO_2)_6]$$

În funcție de concentrația în ioni NH_4^+, se poate forma și produsul: $(NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6]$.

Toate precipitatele obținute din soluțiile sărurilor de amoniu prin tratare cu reactivii ionului K^+ se deosebesc de combinațiile analoge ale potasiului prin faptul că la tratarea lor cu baze tari (alcaline) are loc deplasarea amoniacului.

4. *Aldehida formică* formează, cu amoniacul sau cu sărurile de amoniu, în prezența hidroxizilor alcalini, hexametilentetramina:

$$4NH_3 + 6\ HCHO = (CH_2)_6N_4 + 6\ H_2O$$

$$4NH_4^+ + 6\ HCHO \rightleftarrows (CH_2)_6N_4 + 4H^+ + 6\ H_2O$$

Pentru ca echilibrul să fie deplasat practic spre dreapta (ecuația 2), reacția trebuie efectuată în mediu alcalin:

$$4NH_4^+ + 6\ HCHO + 4HO^- = (CH_2)_6N_4 + 10\ H_2O$$

---

[1] G. Ciogolea, C. Apreotesei, Silvia Creangă, Raisa Motocescu — *Farmacia*, 1960, nr. 1, p. 27.

Scanned with OKEN Scanner

ANALIZA ANIONILOR

A doua grupă mare de ioni o constituie anionii, adică ionii corespunzători elementelor nemetalice, formați prin fixare de electroni (de exemplu S^{2-}, Cl^-, Br^-, J^- etc.) sau, mai general, ionii negativi ai acizilor (respectiv sărurilor).

Anionii se pot împărți în două mari grupe, după cum corespund unui hidracid (de exemplu Cl^-, CN^- etc.) sau unui oxiacid (de exemplu NO_3^-, SO_4^{2-} etc.), compoziția lor determinînd o serie de proprietăți chimice, respectiv analitice.

Pînă în prezent nu s-a putut stabili un mers sistematic al analizei anionilor la fel de riguros ca pentru cationi, necunoscîndu-se reactivi de grupă care să satisfacă cerințele pentru o separare cantitativă pe grupe[1].

O greutate în analiza anionilor o constituie și însușirile așa de diferite ale anionilor proveniți de la același element, precum și, mai ales, interacțiunea dintre anioni.

Cu toate acestea, analiza anionilor este tot așa de precisă ca și a cationilor, dar efectuarea ei este mai anevoioasă.

Anionii se clasifică după mai multe criterii, și anume:

1. După caracterele de solubilitate a sărurilor de argint și de bariu (Bunsen, 1878).

2. După comportarea lor față de acizii diluați (HCl, H_2SO_4) și față de reactivii de precipitare ($BaCl_2 + CaCl_2$ în soluție neutră și $AgNO_3$ în soluție 2 n de HNO_3) (N. J. Blok; I. P. Alimarin, V. N. Arhanghelskaia, 1949).

3. După caracteristicile lor energetice (K. B. Iațimirski).

În sfîrșit, s-au folosit și alte proprietăți ale anionilor pentru clasificarea lor, ca tăria acizilor corespunzători, volatilitatea lor etc.

În clasificarea Bunsen se disting 7 grupe analitice, și anume:

Grupa I cuprinde anionii Cl^-, ClO^-, Br^-, BrO^-, ClO_2^-, J^-, CN^-, SCN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, N_3^-. Sărurile de argint ale acestor anioni sînt practic insolubile în apă și acid azotic diluat; sărurile lor de bariu sînt solubile în apă.

Grupa a II-a cuprinde anionii S^{2-}, NO_2^-, $HCOO^-$, NCO^-, CH_3COO^-, Se^{2-}, Te^{2-}. Sărurile lor de argint sînt practic insolubile în apă, dar solubile în acid azotic diluat; sărurile de bariu sînt solubile în apă.

---

[1] Recent, Gh. Giogolea și colaboratorii au stabilit principiile unui mers mai sistematic al analizei anionilor, a căror aplicare este în curs de definitivare.

Scanned with OKEN Scanner

Grupa a III-a cuprinde anionii SO_3^{2-}, CO_3^{2-}, $C_2O_6^{2-}$, BO_2^-, $[COO—(CHOH)_2—COO]^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$, $(CH_2COO—COHCOO—CH_2COO)^{3-}$, $P_2O_7^{4-}$, PO_3^-, JO_3^-, SeO_3^{2-}, SeO_4^{2-}, TeO_3^{2-}, TeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}. Sărurile lor de argint și de bariu, de culoare albă, sînt practic insolubile în apă, dar solubile în acizi.

Grupa a IV-a cuprinde anionii PO_4^{3-}, $S_2O_3^{2-}$, JO_4^-, $PO_2H_2^-$, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$. Sărurile lor de argint, colorate diferit, sînt practic insolubile în apă, dar solubile în acizi. Sărurile de bariu sînt și ele solubile în acizi diluați.

Grupa a V-a cuprinde anionii ClO_3^-, ClO_4^-, MnO_4^{2-}, MnO_4^-, NO_3^-, SO_5^{2-}, $S_2O_8^{2-}$. Sărurile lor de argint și de bariu sînt solubile în apă.

Grupa a VI-a cuprinde anionii SO_4^{2-}, F^-, $[SiF_6]^{2-}$. Sărurile lor de argint sînt solubile în apă, iar sărurile de bariu sînt practic insolubile în apă și în acizi diluați.

Grupa a VII-a cuprinde anhidride fixe, care nu formează săruri solubile decît cu hidroxizii alcalini: SiO_2, WO_2, TiO_2, TaO_2, ZrO_2.

După cum se vede, în această clasificare anioni proveniți de la același element fac parte din grupe diferite, ceea ce îngreuiază mult analiza.

N. J. Blok împarte anionii în 4 grupe principale, și anume:

Grupa I cuprinde anionii CO_3^{2-}, CN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^-, ClO^-, care se descompun ușor cu acizii diluați.

Grupa a II-a cuprinde anionii AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, MoO_4^{2-}, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}, BO_2^-, BrO_3^-, JO_3^-, F^-. Aceștia precipită cu o soluție de $BaCl_2 + CaCl_2$ în mediu neutru.

Grupa a III-a cuprinde anionii SCN^-, Cl^-, Br^-, J^-, care precipită cu o soluție de $AgNO_3$ în mediu de HNO_3, corespunzător unei soluții 2 n.

Grupa a IV-a cuprinde anionii NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-.

În clasificarea anionilor dată de K. B. Iațimirski, caracteristica principală care determină o primă împărțire a acestora în grupe este o mărime care caracterizează tendința anionilor de a forma legături covalente (potențialul de ionizare a anionului în soluție apoasă). Valoarea potențialului de ionizare în soluție apoasă a putut fi calculat numai pentru un număr relativ mic de anioni, dar, așa cum afirmă Iațimirski, se poate presupune că tendința de a forma legături covalente este determinată de natura atomului care se află în sfera exterioară a anionului și care este, deci, în contact cu cationii în rețeaua cristalină.

Anionii F^- și O^{2-}, care prezintă cea mai mică tendință de deplasare a electronilor, se deformează mult mai puternic decît atomii de azot, sulf, clor, brom, iod etc. După acest criteriu, care poate fi stabilit cu ușurință, anionii pot fi împărțiți în două mari grupe:

I. Anionii conținînd în sfera exterioară atomi de oxigen sau fluor:

F^-, $HCOO^-$, CH_3COO^-, BO_2^-, NO_2^-, BrO_3^-, ClO_3^-, JO_3^-,

VO_3^-, ClO_4^-, MnO_4^-, ReO_4^-, $[BF_4]^-$, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}

HPO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SeO_4^{2-}

SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, TeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, MnO_4^{2-}

FeO_4^{2-}, RuO_4^{2-}, OsO_4^{2-}, $[SiF_6]^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$

$S_4O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}

Acești anioni nu precipită ionii de argint în soluție acidă.

Scanned with OKEN Scanner

II. Anioni care conţin în sfera exterioară atomi uşor polarizabili (clor, brom, iod, azot, sulf etc.):

Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, SCN^-, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$

S^{2-}, Se^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Ionii de argint, în soluţie acidă, sînt precipitaţi de aceşti anioni.

S-a observat că există o anumită corespondenţă între caracteristicele cationilor şi anionilor în ceea ce priveşte formarea sărurilor greu solubile, şi anume: cationii cu valori mari ale caracteristicii electrostatice precipită anionii cu valori mari ale caracteristicii electrostatice (cationii mari precipită anionii mari).

Anionii din grupa I pot fi împărţiţi în trei subgrupe:

a. Anioni care precipită cu ionul Mg^{2+} şi care au valori mari ale caracteristicii electrostatice. Această subgrupă cuprinde toţi anionii trivalenţi, ionii bivalenţi cu raze mai mici de 2 Å şi ionii monovalenţi cu raze mai mici de 1,4 Å:

PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, SiO_3^{2-}, HPO_3^{2-}, F^-

b. Anioni care precipită cu ionul Ba^{2+} şi care au valori mijlocii ale caracteristicii electrostatice. În această subgrupă intră anioni bivalenţi cu raze cuprinse între 2 şi 3 Å:

SO_3^{2-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}

SeO_4^{2-}, TeO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, MnO_4^{2-}, FeO_4^{2-}

RuO_4^{2-}, OsO_4^{2-}, $[SiF_6]^{2-}$

c. Anioni care nu precipită cu ionii Mg^{2+} şi Ba^{2+} şi care au valori mici ale caracteristicii electrostatice. Din această subgrupă fac parte anionii monovalenţi cu raze mai mari de 1,4 Å şi anionii bivalenţi cu raze mai mari de 3 Å:

$HCOO^-$, CH_3COO^-, NO_2^-, NO_3^-, BrO_3^-, ClO_3^-,

ClO_4^-, MnO_4^-, ReO_4^-, $[BF_4]^-$, $S_2O_6^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$.

În funcţie de caracteristicele energetice, în această grupă ar trebui să figureze şi anionii BO_2^- şi VO_3^-, dar sărurile de bariu ale acestora sînt foarte puţin solubile. Explicaţia este că, în soluţie apoasă, alături de ionii simpli BO_2^- şi VO_3^- se găsesc şi forme polimere.

Anionii monovalenţi mari din această grupă, ClO_4^-, MnO_4^-, ReO_4^-, $[BF_4]^-$ dau precipitate cu cationii monovalenţi mari Rb^+ şi Cs^+.

Anionii din grupa a II-a pot fi împărţiţi în două subgrupe:

a. Anioni care precipită cu ionul Zn^{2+} şi care au valori mari ale caracteristicii electrostatice. Din această subgrupă fac parte anioni tri- şi tetravalenţi, precum şi anioni bivalenţi cu o rază mai mică de 2,3 Å, şi anume: $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, S^{2-}, Se^{2-}.

b. Anioni care nu precipită cu ionul Zn^{2+} şi care au valori mici ale caracteristicii electrostatice. În această subgrupă intră anioni monovalenţi şi anioni bivalenţi mari: Cl^-, Br^-, J^-, CN^-, SCN^-, $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$, $S_2O_3^{2-}$.

Lucrarea lui K. B. Iaţimirski va face desigur obiectul unor interesante dezbateri în legătură cu stabilirea unei noi clasificări a ionilor în chimia analitică, care să fie unanim admisă, clasificare bazată pe relaţia care există între însuşirile analitice ale ionilor şi structurile lor electronice.

Pînă atunci folosim clasificarea anionilor după Bunsen.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA I A ANIONILOR

ACIDUL CLORHIDRIC HCl

Greutatea moleculară = 36,465.

Raza ionului Cl^- = 1,81 Å.

Clorul formează cu hidrogenul un singur compus, HCl, a cărui moleculă este polară.

Acidul clorhidric este un gaz incolor cu miros înțepător. Este foarte solubil în apă în care se ionizează puternic, el fiind un acid din cei mai tari:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-$$

sau:

$$HCl + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$$

După cum s-a arătat, ionul de hidroniu este adevăratul ion de hidrogen.

Acidul clorhidric formează cu apa un amestec azeotrop, care fierbe la 110° (conc. 20,2% HCl). Prin răcirea soluției concentrate de HCl se formează cristalohidrați cu 3, 2, 1 molecule de apă.

Clorurile, în cea mai mare parte, sînt solubile în apă. Clorurile de Pb^{II}, Ag^{I}, Hg^{I}, Tl^{I}, Cu^{I}, precum și unele cloruri bazice sînt greu solubile. Clorurile delicvescente sînt solubile în alcool absolut.

Ionul Cl^- are pe ultimul strat 8 electroni. Datorită acestei structuri, precum și mărimii razei lui, ionul Cl^- are o slabă tendință de a se deforma. De aci numărul mic de combinații greu solubile. Ionul Cl^- formează numeroși ioni complecși cu o stabilitate relativ mică.

Clorul elementar este un oxidant energic. Afinitatea lui pentru electron este 85 Kcal/atom-gram și E_0 = 1,36 v). Anionul Cl^- are o slabă acțiune reducătoare, neputînd fi oxidat decît de oxidanți energici ($KMnO_4$, $KClO_3$ etc.).

Clorul elementar în soluție cu pH >3 suferă fenomenul de dismutație:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

IONUL Cl^-

Reacții pe cale uscată

— Clorurile metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase se topesc prin încălzire, fără descompunere.

— Unele cloruri (de amoniu, aluminiu) se volatilizează prin încălzire.

— Clorurile metalelor nobile se descompun termic:

$$2\ AuCl_3 \longrightarrow 2\ Au + 3\ Cl_2$$
$$PtCl_4 \longrightarrow Pt + 2\ Cl_2$$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de clorură alcalină.

1. *Acidul sulfuric* deplasează acidul clorhidric din cloruri:

$$Cl^- + H_2SO_4 = HCl + HSO_4^-$$

Degajarea acidului clorhidric este înlesnită prin încălzirea soluţiei. Acidul clorhidric care se degajă se pune în evidenţă prin una din reacţiile:

— miros caracteristic;

— înroşeşte o hîrtie albastră de turnesol umezită;

— formează cu amoniacul un fum alb de clorură de amoniu (o baghetă înmuiată în amoniac şi ţinută la gura eprubetei).

Acidul clorhidric nu poate fi deplasat din AgCl şi $HgCl_2$.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul Cl^- un precipitat alb, caseos, de clorură de argint:

$$Cl^- + Ag^+ = AgCl$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic; este solubil în amoniac, cianuri alcaline, tiosulfat de sodiu etc., formînd complecşi:

$$AgCl + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$
$$AgCl + 2\ CN^- = [Ag(CN)_2]^- + Cl^-$$
$$AgCl + 2\ S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-$$

Clorura de argint poate fi descompusă, cu punerea în libertate a argintului metalic, fie prin tratare cu hidrogen în „stare născîndă“ (atomică), fie prin calcinare cu carbonaţi alcalini:

$$AgCl + H = Ag + HCl$$
$$2\ AgCl + Na_2CO_3 = 2\ Ag + CO_2 + 2\ NaCl + 1/2\ O_2$$

3. *Cationii* Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Tl^+ formează cu ionul Cl^- precipitate albe (vezi Reacţiile cationilor):

$$2\ Cl^- + Pb^{2+} = PbCl_2$$
$$2\ Cl^- + Hg_2^{2+} = Hg_2Cl_2$$

În reacţia cu ionul mercuros se formează şi o cantitate mică de mercur metalic, din cauza dismutaţiei ionului mercuros.

4. *Bicromatul de potasiu în mediu de acid sulfuric concentrat* formează cu ionul Cl^- clorura de cromil, de culoare brună-roşcată, care, distilată şi prinsă într-o soluţie de hidroxid alcalin, formează cromatul alcalin:

$$K_2Cr_2O_7 + 4\ KCl + 3\ H_2SO_4 = 2\ CrO_2Cl_2 + 3\ K_2SO_4 + 3\ H_2O$$
$$CrO_2Cl_2 + 4\ NaOH = Na_2CrO_4 + 2\ NaCl + 2\ H_2O$$

5. Ionul Cl^- poate fi oxidat la clor elementar de către oxidanţi energici ($KMnO_4$, PbO_2, MnO_2) în mediu acid.

$$10\ Cl^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ = 5\ Cl_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$
$$2\ Cl^- + MnO_2 + 4\ H^+ = Cl_2 + Mn^{2+} + 2\ H_2O$$

Clorul elementar se identifică după cum se arată la ionul ClO^-.

Scanned with OKEN Scanner

ACIDUL HIPOCLOROS HClO

Greutatea moleculară = 52,465.

Structura acidului Cl—O—H.

Acidul hipocloros nu a putut fi izolat, din cauza marei lui nestabilități; se cunoaște numai în soluție apoasă diluată.

Este un acid slab ($K_a = 3 \cdot 10^{-8}$), mai slab decît H_2CO_3; de aceea CO_2 din aer deplasează HClO din hipocloriți. Hipocloriții sînt ceva mai stabili decît HClO liber.

Acidul hipocloros suferă în soluție trei feluri de transformări, care au loc independent una de alta:

$$\text{a)} \quad HClO \longrightarrow HCl + O$$

$$\text{b)} \quad 2\ HClO \longrightarrow Cl_2O + H_2O$$

$$\text{c)} \quad 3\ HClO \longrightarrow 2\ HCl + HClO_3$$

Aceste reacții pot avea loc simultan, vitezele lor depinzînd de condițiile în care se găsește sistemul. Astfel, sub influența luminii domină prima reacție; la fel, în prezența unor substanțe capabile să fixeze oxigenul (de exemplu Co^{2+}). În prezența deshidratanților (de exemplu $CaCl_2$ anhidră) domină reacția (b), Cl_2O gazos care ia naștere descompunîndu-se exploziv.

Sub influența unor cationi (de exemplu Ag^+), acidul hipocloros se autooxidoreduce (reacția c):

$$3\ ClO^- + 2\ Ag^+ \longrightarrow 2\ AgCl + ClO_3^-$$

Acidul hipocloros și hipocloriții sînt oxidanți:

$$2\ HClO + 2\ H^+ + 2\ e \rightleftarrows Cl_2 + H_2O;\ E_o = 1{,}59\ v.$$

Apa de clor este un oxidant energic din cauza oxigenului care se degajă:

$$2\ HClO \longrightarrow 2\ HCl + O_2$$

Acidul hipocloros oxidează ionul J^- la iod elementar, ionul S^{2-} la sulf elementar, diferiți cationi de la valența inferioară la valență superioară.

În mediu alcalin, hipocloriții sînt oxidanți mai slabi decît în mediu acid.

IONUL ClO^-

Reacții pe cale uscată. Hipocloriții se descompun prin încălzire punînd în libertate oxigen. Reacția de descompunere este însă destul de complicată, fiind privită ca un fenomen de dismutație.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de hipoclorit alcalin.

1. *Acidul sulfuric diluat* deplasează acidul hipocloros din hipocloriți:

$$ClO^- + H^+ = HClO$$

Acidul hipocloros format se descompune punînd oxigen în libertate.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul ClO^- un precipitat alb de clorură de argint:

$$3\ ClO^- \rightleftarrows ClO_3^- + 2\ Cl^-$$

$$2\ Cl^- + 2\ Ag^+ = 2\ AgCl$$

Scanned with OKEN Scanner

La adăugarea reactivului, echilibrul se deplasează spre dreapta, ionii Cl^- trecînd sub formă de clorură de argint. În această reacție nu se precipită decît două treimi din clorul conținut în hipoclorit, o treime rămînînd în soluție sub formă de clorat de argint.

Reacții de oxido-reducere. Acidul hipocloros și hipocloriții sînt oxidanți energici.

a) *Acidul clorhidric* este oxidat de hipocloriți cu eliberare de clor elementar:

$$ClO^- + 2\ HCl = Cl^- + Cl_2 + H_2O$$

Clorul se recunoaște după mirosul său sufocant.

b) *Iodurile alcaline* sînt oxidate de hipocloriți, în mediu acid, la iod elementar:

$$ClO^- + 2\ H^+ + 2\ J^- = J_2 + Cl^- + H_2O$$

Iodul pus în libertate poate fi identificat fie cu ajutorul amidonului (colorație albastră), fie prin extracție cu un solvent organic (de exemplu cu cloroform, care se colorează în violet).

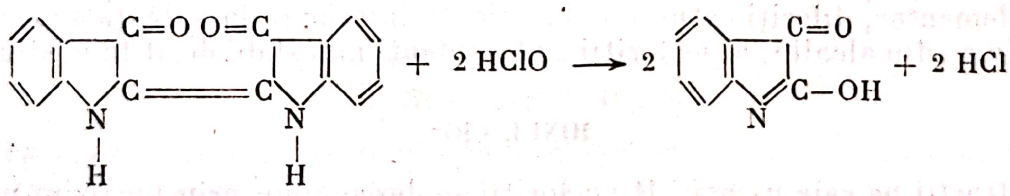
Reacția se poate executa și cu ajutorul unei hîrtii de filtru, îmbibată cu o soluție de iodură de potasiu și amidon. La atingere cu o soluție de hipoclorit se obține o pată albastră.

c) *Mercurul metalic* este oxidat de acidul hipocloros, cu formarea unei combinații bazice, un precipitat de culoare brună (deosebire de clorul elementar, care formează clorură mercurică solubilă):

$$2\ HClO + 2\ Hg = O\begin{matrix}\diagup Hg\ Cl\\ \diagdown Hg\ Cl\end{matrix} + H_2O$$

Această reacție este pozitivă numai cu acidul liber. În cazul unei soluții de hipoclorit, se acidulează soluția cu acid sulfuric.

d) *Indigoul* și alte substanțe în soluție sînt decolorate de hipocloriți în mediu acid (HClO liber):



indigo isatină

Permanganatul de potasiu nu este decolorat, deoarece potențialul normal al sistemului $HClO/Cl^-$ ($E_0 = 1{,}50$ v.) și al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_0 = 1{,}52$ v.) sînt foarte apropiate ca valoare.

e) *Hidroxizii unor metale* sînt oxidați de hipocloriți la trepte de valențe superioare:

$$Mn(OH)_2 + NaClO = MnO(OH)_2 + NaCl$$

$$2\ Co(OH)_2 + NaClO + H_2O = 2\ Co(OH)_3 + NaCl$$

Reacțiile de acest fel se execută în felul următor: se precipită întîi hidroxidul metalului cu o soluție de hidroxid alcalin, se adaugă un mic exces

de hidroxid alcalin și apoi cîteva picături de apă de clor proaspăt preparată (care conține acid hipocloros); se produce imediat schimbarea de culoare a precipitatului.

f) *Anilina* dă cu o soluție de hipoclorit, în mediu alcalin, o coloratie violetă; în prezența fenolului se obține o coloratie albastră. Are loc oxidarea aminei aromatice, urmată de o reacție de cuplare.

ACIDUL BROMHIDRIC HBr

Greutatea moleculară = 80,924.

Raza ionului Br^- = 1,96 Å.

Acidul bromhidric este un gaz incolor, cu miros înțepător iritant, foarte solubil în apă. În soluții apoase se disociază complet, fiind un acid tare.

În molecula acidului bromhidric (la fel ca în molecula oricărui hidracid), atomul de halogen este legat de atomul de hidrogen printr-o covalență, fapt ce rezultă din măsurarea dipolmomentului moleculei, precum și din spectrul Raman al acesteia.

$$HBr + H_2O \rightleftarrows [H_3O]^+ + Br^-$$

Ionul Br^-, incolor, avînd o rază ionică mai mare decît ionul Cl^-, are o tendință mai accentuată de a forma combinații greu solubile (cu cationii ușor deformabili). De asemenea formează numeroase combinații complexe, mai stabile decît cele ale ionului Cl^-.

Bromurile, în cea mai mare parte, sînt solubile în apă. Cele greu solubile pot fi aduse în soluție prin dezagregare.

Acidul bromhidric este mai puțin stabil decît acidul clorhidric; chiar în soluție apoasă este oxidat de oxigenul din aer la brom elementar:

$$4\,HBr + O_2 \longrightarrow 2\,Br_2 + 2\,H_2O$$

Bromurile pot fi oxidate cu ușurință la brom elementar cu ajutorul: $KMnO_4$, K_2CrO_4, peroxizilor, hipocloriților, $K_2Cr_2O_7$, PbO_2, H_2SO_4 concentrat etc.

Bromul elementar este un oxidant destul de puternic:

$$Br_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,Br^- \qquad E_0 = 1{,}09\ v$$

Bromul suferă fenomenul de dismutație la pH 7 — 8, trecînd în BrO^- și Br^-:

$$Br_2 + H_2O \rightleftarrows HBrO + HBr$$

IONUL Br^-

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de bromură alcalină.

1. *Acidul sulfuric diluat* nu deplasează la rece acidul bromhidric din bromuri; în soluție coexistă ionii H^+, Br^-, SO_4^{2-}. La încălzire, HBr (volatil) se degajează.

Acidul sulfuric concentrat oxidează bromurile la brom elementar, mai ales la cald (deosebire de acidul clorhidric):

$$Br^- + H_2SO_4 = HBr + HSO_4^-$$

$$2\,HBr + H_2SO_4 = Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul Br^- un precipitat alb-gălbui, cazeos, de bromură de argint:

$$Br^- + Ag^+ = AgBr$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic; este solubil în amoniac, cianuri alcaline, tiosulfat de sodiu. Bromura de argint este mai greu solubilă decît clorura de argint, deoarece solubilitatea ei (6.10^{-7} moli/l) este apropiată de concentrația ionilor de argint din complexul amminat ($9 \cdot 10^{-9}$). Pentru a crea condițiile de dizolvare se folosește un exces de amoniac:

$$AgBr + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^-$$

$$AgBr + 2\ CN^- = [Ag(CN)_2]^- + Br^-$$

$$AgBr + S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

Tratată cu apă de clor, bromura de argint pune în libertate bromul elementar; reacția este înlesnită prin agitare:

$$2\ AgBr + Cl_2 = Br_2 + 2\ AgCl$$

Bromura de argint se dezagregă cu ajutorul zincului metalic; argintul este deplasat și în soluție trece ionul brom:

$$2\ AgBr + Zn = 2\ Ag + Zn^{2+} + 2\ Br^-$$

3. *Azotatul mercuros* formează cu ionul Br^- un precipitat galben de bromură mercuroasă:

$$2\ Br^- + Hg_2^{2+} = Hg_2Br_2$$

Precipitatul este solubil în acid azotic și în apă de clor.

4. *Azotatul de plumb* formează cu ionul Br^- un precipitat alb de bromură de plumb:

$$2\ Br^- + Pb^{2+} = PbBr_2$$

Bromura de plumb este solubilă în bromuri alcaline, trecînd în complex; din această cauză, la începutul precipitării bromura de plumb se dizolvă în excesul de bromură alcalină și precipitarea bromurii de plumb are loc ulterior:

$$PbBr_2 + 2\ Br^- = [PbBr_4]^{2-}$$

sau mai exact:

$$4\ Br^- + Pb^{2+} = [PbBr_4]^{2-}$$

$$[PbBr_4]^{2-} + Pb^{2+} = 2\ PbBr_2$$

5. *Reacții de oxido-reducere*

Ionul Br^- este un reducător mai puternic decît ionul Cl^-, dar mai slab decît ionul J^-. El nu poate fi oxidat de acidul azotos (deosebire de ioduri), dar poate fi oxidat de MnO_2, PbO_2, $KMnO_4$, Cl_2 etc., adică de oxidanți cu un potențial mai mare decît 1,09 v, care este potențialul normal al sistemului:

$$Br_2 + 2\ e \rightleftarrows 2\ Br^-$$

Astfel:

a) *Clorul elementar* oxidează, respectiv deplasează, bromul din bromuri:

$$2\ Br^- + Cl_2 = 2\ Cl^- + Br_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Bromul se dizolvă în cloroform şi în sulfură de carbon, colorînd dizolvantul organic în galben-brun sau în roşu-brun, după cantitatea de brom.

Dacă se foloseşte un exces de apă de clor, bromul poate fi oxidat la clorură de brom de culoare gălbuie:

$$Br_2 + Cl_2 = 2\ BrCl$$

b) *Permanganatul de potasiu* oxidează în mediu acid bromurile la brom elementar (deosebire de cloruri care sînt oxidate în soluţii diluate numai în prezenţa H_2SO_4 concentrat şi la cald):

$$10\ Br^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ = 5\ Br_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

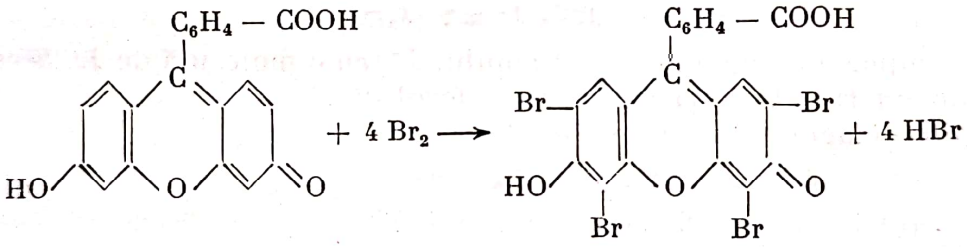
c) *Bioxidul de plumb* în mediu de acid sulfuric oxidează bromurile la brom elementar:

$$2\ Br^- + PbO_2 + 4\ H^+ = Br_2 + Pb^{2+} + 2\ H_2O$$

d) *Bicromatul de potasiu* oxidează în mediu acid bromurile la brom elementar (deosebire de cloruri):

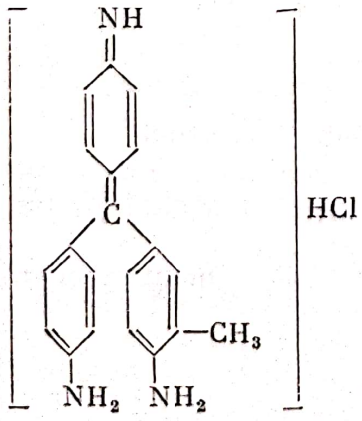
$$6\ Br^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 3\ Br_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Bromul eliberat prin una din reacţiile de mai sus pus în condiţii de reacţie cu fluoresceina formează tetrabromfluoresceină (eozină), colorant roşu:



Reacţia se execută astfel: se înmoaie o hîrtie de filtru într-o soluţie alcoolică saturată de fluoresceină (5%), apoi se aduce hîrtia în apropierea soluţiei care conţine bromul elementar; hîrtia se colorează în roşu.

În prezenţa iodului se poate observa o culoare brună, care însă dispare. Reacţia bromului cu fluoresceina este specifică, limita de sensibilitate fiind 4.10^{-4} ioni g/l.



Bromul elementar se poate recunoaşte şi prin acţiunea lui asupra fucsinei decolorate cu bioxid de sulf (reactivul Schiff), pe care o colorează în violet intens (deosebire de clorul şi iodul liber, care nu dau această reacţie).

Reacţia se execută astfel (Guareschi): 1 g fucsină se dizolvă într-un litru de apă, apoi se adaugă un sulfit alcalin şi acid clorhidric pînă la decolorare.

În această soluţie se înmoaie o hîrtie de filtru, care se aduce apoi la gura eprubetei din care se degajă vaporii de brom; hîrtia se colorează în albastru-violet. Reacţia se execută la rece.

Scanned with OKEN Scanner

Greutatea moleculară = 127,918.

Raza ionului J^- = 2,2 Å.

Acidul iodhidric este un gaz incolor, cu miros înțepător, fumegător la aer, foarte solubil în apă. El este un acid puternic, în soluție apoasă disociindu-se total.

Ionul J^- este incolor. Avînd un volum destul de mare, acest ion este ușor deformabil, ceea ce explică numărul mare al compușilor lui greu solubili. De asemenea, datorită fenomenului de polarizare, iodurile greu solubile sînt colorate (deformare ionică).

Ionul J^- are o tendință mai mare decît ceilalți ioni halogenați de a forma ioni complecși, în alcătuirea cărora intră ca adend al cationilor ușor deformabili.

Ionul J^- este un reducător, fiind oxidat cu ușurință de $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 concentrat, HNO_2, ionul Fe^{3+} etc.

Acidul iodhidric este oxidat chiar de oxigenul din aer:

$$4\,HJ + O_2 \longrightarrow 2\,J_2 + 2\,H_2O$$

El este un agent reducător mai puternic decît ceilalți hidracizi halogenați.

Iodul elementar este greu solubil în apă, însă în prezența KJ se dizolvă ușor, trecînd în ionul $[J_3]^-$:

$$J_2 + J^- \rightleftarrows [J_3]^-$$

care se comportă ca un amestec al ionului J^- cu o moleculă de J_2, acesta din urmă putînd fi extras cu cloroform, alcool etc.

Iodul elementar este un oxidant:

$$J_2 + 2\,e \rightleftarrows 2\,J^- \qquad E_0 = 0{,}62\ v$$

În soluții saturate de iod $\qquad E_0 = 0{,}54\ v$

Iodul este un agent oxidant mult mai slab decît ceilalți halogeni. El poate oxida acidul arsenios la acid arsenic și hidrogenul sulfurat la sulf elementar.

Iodul disproporționează în doi timpi:

$$J_2 + HOH \rightleftarrows HJ + HJO$$
$$3\,HJO \longrightarrow 2\,HJ + HJO_3$$

Transformarea începe la pH 9,5 și este completă la pH 11.

IONUL J^-

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de iodură alcalină.

1. *Acidul sulfuric diluat* nu deplasează la rece acidul iodhidric din ioduri; în soluție coexistă ionii H^+, J^-, SO_4^{2-}. La încălzire se degajă corpul cel mai volatil (HJ).

Acidul sulfuric concentrat oxidează anionul J^- la iod elementar, chiar la rece:

$$J^- + H_2SO_4 = HJ + HSO_4^-$$
$$2\,HJ + H_2SO_4 = J_2 + SO_2 + 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacția de oxido-reducere ar putea merge și mai departe, acidul sulfuric fiind redus pînă la hidrogen sulfurat.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul J^- un precipitat galben cazeos de iodură de argint:

$$J^- + Ag^+ = AgJ$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic, practic insolubil în amoniac. Se dizolvă în cianuri alcaline, tiosulfat de sodiu etc.:

$$AgJ + 2\,CN^- = [Ag(CN)_2]^- + J^-$$

$$AgJ + 2\,S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + J^-$$

Prin acidulare, din aceste soluții precipită produsul cel mai greu solubil:

$$[Ag(CN)_2]^- + H^+ = AgCN + HCN$$

$$2\,[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + 4\,H^+ = Ag_2S + 3\,S + SO_4^{2-} + 3\,SO_2 + {}_2H_2O$$

Prin tratare cu apă de clor, iodura de argint pune în libertate iodul, trecînd în clorură de argint:

$$2\,AgJ + Cl_2 = 2\,AgCl + J_2$$

Iodura de argint se poate dezagrega prin tratare cu zinc metalic în mediu acid:

$$2\,AgJ + Zn = ZnJ_2 + 2\,Ag$$

3. *Azotatul de plumb* formează cu ionul J^- un precipitat galben de iodură de plumb:

$$2\,J^- + Pb^{2+} = PbJ_2$$

Precipitatul este solubil în apă la cald, iar prin răcire reprecipită iodura de plumb sub formă de foițe hexagonale galbene-aurii.

Iodura de plumb se dizolvă în hidroxizi alcalini:

$$PbJ_2 + 4\,HO^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + 2\,J^-$$

4. *Azotatul mercuros* formează cu ionul J^- un precipitat verde de iodură mercuroasă. De fapt, la adăugarea reactivului se formează la început iodura mercuroasă, dar aceasta, găsindu-se în prezența unui exces de iodură alcalină, trece sub formă de complex solubil, depunînd mercurul metalic de culoare neagră:

$$2\,J^- + Hg_2^{2+} = Hg_2J_2$$

$$Hg_2J_2 + 2\,J^- = [HgJ_4]^{2-} + Hg$$

Adăugînd un exces de reactiv are loc reacția de precipitare a iodurii mercurice și mercuroase:

$$[HgJ_4]^{2-} + Hg_2^{2+} = HgJ_2 + Hg_2J_2$$

5. *Clorura mercurică*, adăugată treptat la soluția unei ioduri alcaline, formează un precipitat roșu de iodură mercurică, care se dizolvă în excesul de iodură alcalină:

$$2\,J^- + Hg^{2+} = HgJ_2$$

$$HgJ_2 + 2\,J^- = [HgJ_4]^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se adaugă un exces de reactiv, se depune iodura mercurică roșie:

$$[HgJ_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2\ HgJ_2$$

6. *Azotatul de bismut*, adăugat la soluția unei ioduri alcaline, formează un precipitat negru de iodură de bismut, care se dizolvă în excesul de iodură alcalină, trecînd în complex portocaliu:

$$3\ J^- + Bi^{3+} = BiJ_3$$

$$BiJ_3 + J^- = [BiJ_4]^-$$

Adăugînd reactiv în exces, se reprecipită iodura neagră de bismut:

$$3\ [BiJ_4]^- + Bi^{3+} = 4\ BiJ_3$$

7. *Reacții de oxido-reducere*

a) *Apa de clor* oxidează anionul J^- la iod elementar:

$$2\ J^- + Cl_2 = J_2 + 2\ Cl^-$$

Iodul pus în libertate poate fi extras cu un solvent organic. Dacă se folosesc solvenți care nu conțin oxigen în molecula lor (de exemplu, $CHCl_3$, CCl_4, CS_2, aceștia se colorează în violet; în solvenți care conțin oxigen în moleculă (de exemplu alcool), iodul formează soluții de culoare brună (consecința unui fenomen de polarizare).

Identificarea iodului elementar se mai poate face cu o soluție de amidon, care se colorează în albastru.

Un exces de apă de clor oxidează iodul elementar la acid iodic, incolor:

$$J_2 + 5\ Cl_2 + 6\ H_2O = 2\ HJO_3 + 10\ HCl$$

Pe această reacție se bazează identificarea bromurilor alături de ioduri, cu apă de clor: în soluția de cercetat se introduce puțină apă de clor, apoi cloroform și se agită. Stratul cloroformic se colorează în violet datorită iodului deplasat (sînt prezente iodurile). Se adaugă apoi treptat apă de clor; iodul este oxidat la acid iodic incolor, iar bromul este deplasat din bromuri și stratul cloroformic se colorează în roșu-brun.

b) *Permanganatul de potasiu*, *bioxidul de mangan*, *bicromatul de potasiu* etc. oxidează anionul J^- la iod elementar, în mediu acid:

$$10\ J^- + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ = 5\ J_2 + 2Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$2\ J^- + MnO_2 + 4\ H^+ = J_2 + Mn^{2+} + 2\ H_2O$$

$$6\ J^- + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 3\ J_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Reacția cu bicromat se produce și la rece (deosebire de bromuri).

c) *Peroxidul de hidrogen* oxidează anionul J^- la iod elementar:

$$2\ J^- + H_2O_2 \rightleftarrows J_2 + 2\ HO^-$$

Pentru neutralizarea HO^- se lucrează în mediu acid:

$$2\ J^- + H_2O_2 + 2\ H^+ = J_2 + 2\ H_2O$$

d) *Ionul* Fe^{3+} oxidează iodurile la iod elementar:

$$2\ J^- + 2\ Fe^{3+} \rightleftarrows 2\ Fe^{2+} + J_2$$

Scanned with OKEN Scanner

e) *Ionul* Cu^{2+} oxidează ionul J^- la iod elementar, cu formarea unui precipitat alb de iodură cuproasă:

$$4\,J^- + 2\,Cu^{2+} = 2\,CuJ + J_2$$

La început se formează iodură cuprică, care disproporționează imediat:

$$2\,J^- + Cu^{2+} = CuJ_2$$

$$2\,CuJ_2 \rightleftarrows J_2 + 2\,CuJ$$

Prin decolorarea iodului cu un sulfit alcalin sau cu bioxid de sulf, se observă culoarea albă a iodurii cuproase:

$$J_2 + SO_2 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,HJ + H_2SO_4$$

f) *Acidul azotos* (o soluție de azotit alcalin acidulată) oxidează iodurile la iod elementar (deosebire de cloruri și bromuri):

$$2\,J^- + 2\,NO_2^- + 4\,H^+ = J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O$$

Numai oxidarea iodurilor este posibilă, deoarece potențialul normal al sistemului HNO_2/NO ($E_0 = 0{,}99$ v) este mai mare decît al sistemului $2\,J^-/J_2$ ($E_0 = 0{,}54$ v), pe cînd față de potențialele sistemelor $2\,Br^-/Br_2$ și $2\,Cl^-/Cl_2$ ($E_0 = 1{,}09$ v, respectiv $E_0 = 1{,}36$ v) el este mai mic.

ACIDUL CIANHIDRIC HCN

Greutatea moleculară = 27,026.

Structura acidului: H—C≡N

Acidul cianhidric este un lichid incolor, volatil, care fierbe la 26°,5, cu miros caracteristic de migdale amare. Este miscibil cu apa, alcoolul și eterul în orice proporții. Este o substanță din cele mai toxice.

În molecula HCN, atomii sînt orînduiți liniar; molecula are o polaritate pronunțată (lungimea dipolului 0,61 Å).

Acidul obișnuit conține un amestec de două forme moleculare în echilibru: H—C≡N (forma normală) și H—N≡C (forma izo) care pot trece reciproc una în alta printr-un transfer de protoni, în funcție de temperatură (la temperatura obișnuită există aproape exclusiv forma normală, la temperatură mai ridicată echilibrul fiind deplasat spre forma izo). În stare de vapori, moleculele sînt asociate prin legături de hidrogen.

HCN este un acid foarte slab ($K_a = 7.10^{-10}$), încît poate fi deplasat din sărurile lui chiar de CO_2 (deosebire de acizii fero- și fericianhidric care nu sînt deplasați din sărurile lor).

În stare lichidă are o constantă dielectrică mare ($\varepsilon = 158$ la 0°); este un foarte bun dizolvant pentru numeroase substanțe.

Atît în stare anhidră, cît și în soluție apoasă, HCN nu este stabil decît în prezența unor mici cantități de acizi minerali.

Vaporii de HCN aprinși ard cu o flacără violetă (se formează CO_2, N_2, H_2O).

Printre ionii poliatomici monovalenți care se aseamănă foarte mult cu ionii halogenilor este în primul rînd ionul CN^- (de unde numele de „pseudohalogeni" dat cianurilor).

Scanned with OKEN Scanner

Datorită tendinței pronunțate de a se polariza, ionul CN^- prezintă următoarele proprietăți:

— de a forma numeroase combinații greu solubile. Cianurile greu solubile în apă sînt ușor solubile în exces de cianuri alcaline.

— de a forma combinații extrem de puțin disociate (de exemplu $Hg(CN)_2$ care este totuși ușor solubilă).

— de a forma numeroase combinații complexe, stabile, al căror număr de coordinație este diferit, în funcție de cationul central al complexului.

În complecșii cianhidrici, stabilitatea unor cationi bivalenți crește (de exemplu Fe^{2+} din $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

Ionul CN^- este un reducător (vezi pag. 533).

Dintre cianuri, numai cele ale metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase sînt solubile în apă (cianura mercurică este o excepție).

Acidul cianhidric fiind un acid foarte slab, cianurile alcaline sînt puternic hidrolizate; soluțiile lor apoase au reacție bazică și miros de acid cianhidric. Același miros îl au cianurile de sodiu și potasiu solide, din cauza descompunerii lente prin CO_2 din aer. Cianura de calciu se hidrolizează încă și mai ușor decît cianurile alcaline

IONUL CIAN CN^-

Reacții pe cale uscată. Cianurile alcaline, prin încălzire în absența aerului, se topesc fără descompunere. În prezența aerului, ele sînt oxidate la cianați (deci sînt reducătoare):

$$2\ KCN + O_2 \longrightarrow 2\ KOCN$$

— Cianurile alcalino-pămîntoase, prin încălzire, formează cianamida respectivă:

$$Ca(CN)_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C \qquad \left(Ca{=}C\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + C\right)$$

— Cianurile metalelor grele prin încălzire, în absența aerului, pot trece fie în carbura metalului respectiv, fie în metal:

$$Fe(CN)_2 \longrightarrow FeC_2 + N_2$$
$$Pb(CN)_2 \longrightarrow Pb + 2\ C + N_2$$

— Cianurile metalelor nobile, prin încălzire, se descompun punînd în libertate metalul și cianogenul:

$$2\ AgCN \longrightarrow 2\ Ag + (CN)_2$$

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de cianură alcalină.

1. *Acizii* diluați deplasează HCN din cianuri:

$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN$$

Reacția se produce chiar la rece cu cianurile solubile (cu excepția cianurii mercurice); la cald, deplasarea are loc și din cianurile greu solubile.

Chiar bioxidul de carbon deplasează HCN din cianurile solubile. Deplasarea HCN are loc la $pH \leqslant 9$, ceea ce permite folosirea următoarei tehnici la separarea HCN de ceilalți anioni din grupa I: soluția de analizat se încălzește ușor, se tratează cu carbonat acid de sodiu (pH 8—9) și apoi se trece un curent de bioxid de carbon. Dacă soluția conține ionul CN^-, se pune în

Scanned with OKEN Scanner

libertate HCN, care este antrenat de CO_2 și prins într-o soluție acidă de azotat de argint; se formează un precipitat alb caseos de AgCN.

— Acidul sulfuric concentrat deplasează acidul cianhidric din toate cianurile; în același timp are loc și un fenomen de hidroliză:

$$CN^- + H^+ \longrightarrow HCN$$
$$HCN + H_2O \longrightarrow CO + NH_3$$
$$NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$$
$$CN^- + 2\ H^+ + H_2O \longrightarrow CO + NH_4^+$$

În cazul cianurii mercurice au loc mai multe reacții, printre care și una de oxido-reducere:

$$Hg(CN)_2 + 3H_2SO_4 + H_2O \longrightarrow HgSO_4 + CO + CO_2 + SO_2 + (NH_4)_2SO_4$$

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul CN^- un precipitat alb caseos de AgCN, care se dizolvă imediat cu formarea complexului diciano-argentic:

$$CN^- + Ag^+ = AgCN$$
$$AgCN + CN^- = [Ag(CN)_2]^-$$
$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = 2\ AgCN \text{ sau } Ag[Ag(CN)_2]$$

Dacă se adaugă un exces de reactiv, se depune la sfîrșit cianura de argint:

Cianura de argint este practic insolubilă în acid azotic diluat, este solubilă în amoniac, cianuri alcaline, tiosulfat de sodiu:

$$AgCN + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + CN^-$$
$$AgCN + 2\ S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + CN^-$$

Prin tratare cu azotat mercuric, precipitatul de AgCN se dizolvă cu formarea cianurii mercurice:

$$2\ AgCN + Hg^{2+} = Hg(CN)_2 + 2\ Ag^+$$

Reacția aceasta se explică prin faptul că în soluția saturată în cianură de argint de deasupra precipitatului se găsesc suficienți ioni CN^- pentru ca, împreună cu ionii Hg^{2+}, să formeze cianura mercurică, practic nedisociată (cianura mercurică este mai puțin ionizată decît cianura de argint).

Prin calcinare, cianura de argint se descompune în argint metalic și cianogen (deosebire de clorura, bromura și iodura de argint):

$$2\ AgCN \longrightarrow 2\ Ag + (CN)_2$$

3. *Numeroși cationi* formează cu ionul CN^- precipitate de cele mai multe ori solubile în exces de ion CN^-.

Astfel, cu ionul Cu^{2+}, se formează la început un precipitat galben de cianură cuprică, care se dizolvă imediat în exces de ion CN^- cu formarea ionului complex tetracianocupros:

$$2\ CN^- + Cu^{2+} = Cu(CN)_2$$
$$Cu(CN)_2 + 4\ CN^- = [Cu(CN)_4]^- + (CN)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Are loc și un fenomen de dismutație.

— *Ionul mercuros* formează cu ionul CN^- cianura mercurică și mercur metalic cenușiu:

$$2\ CN^- + Hg_2^{2+} = Hg(CN)_2 + Hg$$

— *Ionul* Pb^{2+} precipită cu ionul CN^- cianura de plumb albă, insolubilă în exces de ion CN^-:

$$2\ CN^- + Pb^{2+} = Pb(CN)_2$$

Unii cationi formează cu ionul CN^- hidroxizi; de exemplu, ionii Bi^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}. În acest caz, reacția de precipitare se explică astfel: ionii cian hidrolizează; ionii HO^- rezultați sînt în cantitate suficientă pentru a se depăși produsul de solubilitate al hidroxidului cationului respectiv:

$$3\ CN^- + 3\ HOH \rightleftarrows 3\ HCN + 3\ HO^-$$

$$Al^{3+} + 3\ HO^- = Al(OH)_3$$

$$Al^{3+} + 3\ CN^- + 3\ H_2O = Al(OH)_3 + 3\ HCN$$

4. *Reacția de formare a albastrului de Berlin*

Ionul Fe^{2+} formează cu ionul CN^- un precipitat de cianură feroasă, solubil în exces de ion CN^-:

$$2\ CN^- + Fe^{2+} = Fe(CN)_2$$

$$Fe(CN)_2 + 4\ CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$$

Reacțiile decurg mai ușor, dacă se lucrează în mediu alcalin:

$$Fe^{2+} + 2\ HO^- = Fe(OH)_2$$

$$Fe(OH)_2 + 6\ CN^- = [Fe(CN)_6]^{4-} + 2\ HO^-$$

Ferocianura rezultată formează cu clorura ferică, în mediu de acid clorhidric, un precipitat albastru de ferocianură ferică:

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4\ Fe^{3+} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

Se recomandă următoarea tehnică: soluția conținînd ionul CN^- se alcalinizează ușor cu cîteva picături soluție NaOH, se tratează cu cîteva picături dintr-o soluție de sulfat feros și se fierbe; apoi se acidulează cu acid clorhidric și se adaugă clorură ferică; se formează precipitatul albastru.

5. *Prin fierberea* unei soluții de cianură cu sulf, ionul CN^- se transformă în tiocianat:

$$CN^- + S \longrightarrow NCS^-$$

Reacția se poate executa și cu o polisulfură alcalină sau de amoniu:

$$CN^- + S_2^{2-} \longrightarrow NCS^- + S^{2-}$$

Se procedează astfel: pe un capac de creuzet se pune o picătură dintr-o soluție concentrată de cianură alcalină, se amestecă cu o picătură de polisulfură de amoniu și se încălzește la o flacără mică pînă la evaporarea completă a lichidului. Se adaugă cîteva picături HCl (care distruge sulfura în exces, cu degajarea H_2S) și apoi cîteva picături de clorură ferică, cînd apare o colorație roșie sînge de tiocianat feric.

Scanned with OKEN Scanner

6. *Sulfura de cupru* proaspăt precipitată se dizolvă în cianuri alcaline, formînd complexul $[Cu(CN)_4]^{3-}$ foarte stabil ($K_{inst} = 5.10^{-28}$).

Reacţia se execută astfel: la o picătură soluţie de $CuSO_4$ se adaugă o picătură soluţie de $(NH_4)_2S$; apare o coloraţie brună-neagră. Se adaugă 2—3 picături soluţie cianură alcalină, cînd se produce decolorarea soluţiei. Reacţia este specifică.

Trebuie să se evite un exces de sulfură de amoniu.

7. *Acidul picric* (soluţie 0,4%) formează cu cianurile alcaline, în mediu de hidroxid de potasiu şi la fierbere, o coloraţie roşie închisă de izopurpurat de potasiu. Reacţia se poate executa pe o hîrtie de filtru îmbibată cu o soluţie alcoolică de acid picric şi de KOH.

Reacţia este pozitivă cu mulţi reducători.

8. *Ionul cian este un reducător*:

$$2\,CN^- - 2\,e \rightleftarrows (CN)_2 \qquad E_0 = 0{,}81\ v.$$

Oxidarea lui la cianogen este în general foarte lentă în mediu acid. De exemplu, permanganatul de potasiu oxidează ionul CN^- extrem de lent.

În mediu alcalin (pH >13) are loc dismutaţia cianogenului:

$$(CN)_2 + H_2O \rightleftarrows HCN + CNO^- + H^+$$

Reacţia totală este:

$$CN^- + H_2O - 2\,e \rightleftarrows CNO^- + 2\,H^+$$

Ionul CNO^- nu este redus decît extrem de lent (practic reducerea nu are loc).

Ionul CN^- este oxidat de halogeni la halogenuri de cian.

De exemplu, iodul oxidează ionul CN^- cu formare de iod-cian JCN, reacţia decurgînd cu viteză mare:

$$J_2 + 2\,CN^- - 2\,e \rightleftarrows 2\,JCN \qquad E_0 = 0{,}11\ v.$$

ACIDUL TIOCIANIC

Greutatea moleculară = 59,086.

Structura acidului H—S—C≡N

Acidul tiocianic este un lichid uleios, cu miros caracteristic; este puţin stabil. La —110° formează cristale albe. Peste —90° începe să se polimerizeze, formînd la început produşi solizi albi, apoi produşi coloraţi. Polimerul se topeşte la 3°, cu descompunere.

În stare de vapori, HSCN este monomer. Se admite existenţa a două forme tautomere în echilibru:

$$H-N=C=S \rightleftarrows H-S-C\equiv N$$

(Aceste două forme se întîlnesc numai la compuşii organici).

Ionul NCS^- are o structură liniară[1].

În soluţii apoase diluate, HSCN este un acid tare ($pK_a = -0{,}85$), fiind complet disociat în ioni (comparabil cu HCl). Prin încălzirea soluţiei, HSCN se descompune cu formare de HCN, S şi produşi de condensare.

[1] Z. V. Zvonkova şi G. S. Jdanov (1949) au determinat distanţele N — C = 1,25 Å şi C — S = 1,59 Å.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul NCS^- formează cu diferiţi ioni combinaţii greu solubile. Formează de asemenea numeroşi ioni complecşi, el intrînd în componenţa sferei interioare a complecşilor.

La formarea ionilor complecşi, ionul NCS^- se coordinează uneori atomului central prin intermediul azotului (de exemplu, în complecşii cobaltului), alteori prin intermediul atomului de sulf (de exemplu, în complecşii platinei).

Sărurile şi complecşii, în cea mai mare parte, se dizolvă în eter, alcooli, acetonă.

Tiocianaţii sînt reducători. În mediu acid are loc reacţia:

$$2NCS^- - 2\,e \rightleftarrows (SCN)_2 \qquad E_o = 0{,}77\ v$$

$(SCN)_2$ dismutează:

$$3(SCN)_2 + 4\,H_2O \longrightarrow 5\,NCS^- + SO_4^{2-} + HCN + 7\,H^+$$

Reacţia globală este:

$$NCS^- + 4\,H_2O - 6\,e \longrightarrow SO_4^{2-} + HCN + 7\,H^+$$

În mediu alcalin, tiocianaţii sînt reducători mult mai puternici decît în mediu acid.

Tiocianaţii sînt oxidaţi în mediu acid de către $KMnO_4$, HNO_3 concentrat, KJO_3, H_2O_2. Iodul îi oxidează în mediu alcalin.

În soluţii cu alcalinitate mare, oxidarea ionului NCS^- merge pînă la sulfat şi cianat:

$$NCS^- + 5\,H_2O - 8\,e \longrightarrow SO_4^{2-} + CNO^- + 10\,H^+$$

IONUL TIOCIANAT NCS^-

Reacţii pe cale uscată

— Tiocianaţii metalelor alcaline se topesc la calcinare şi se colorează în galben, brun, verde, albastru. La răcire, coloraţia dispare.

— Tiocianaţii metalelor grele se descompun la calcinare, formînd sulfură metalică, sulfură de carbon, dician şi azot:

De exemplu:

$$8\,CuSCN \longrightarrow 4\,Cu_2S + 2\,CS_2 + 3\,(CN)_2 + N_2$$

— Tiocianatul de mercur arde şi se umflă la calcinare, lăsînd un rezidiu voluminos (şarpele lui faraon).

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de tiocianat alcalin sau de amoniu.

1. *Acizii minerali diluaţi* sînt fără acţiune asupra ionului tiocianat, deoarece acesta corespunde unui acid tare.

Acidul sulfuric concentrat descompune energic ionul tiocianat, cu formare de O=C=S (oxisulfură de carbon), CS_2, HCOOH, CO_2, SO_2 şi S.

Dacă se foloseşte un acid de concentraţie mijlocie, se formează oxisulfură de carbon, care arde cu flacără albastră:

$$NH_4SCN + 2\,H_2SO_4 + H_2O = 2\,NH_4HSO_4 + O=C=S$$

Scanned with OKEN Scanner

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul NCS^- un precipitat alb caseos de tiocianat de argint:

$$NCS^- + Ag^+ = AgSCN$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic, solubil în amoniac, cianuri alcaline, tiosulfat de sodiu și în exces de reactiv:

$$AgSCN + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + NCS^-$$

$$AgSCN + 2\ CN^- = [Ag(CN)_2]^- + NCS^-$$

$$AgSCN + 2\ S_2O_3^{2-} = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + NCS^-$$

$$AgSCN + NCS^- = [Ag(SCN)_2]^-$$

3. *Ionul tiocianat se polarizează ușor*, pentru că are în compoziția lui atomul de sulf bivalent ușor polarizabil. De aceea, el formează numeroși compuși greu solubili. Astfel:

— Cu ionul Pb^{2+} formează un precipitat alb de tiocianat de plumb:

$$2\ NCS^- + Pb^{2+} = Pb(SCN)_2$$

— Cu ionul Hg^{2+} (azotat mercuric) formează un precipitat alb, ușor solubil în exces de tiocianat:

$$2\ NCS^- + Hg^{2+} = Hg(SCN)_2$$

$$Hg(SCN)_2 + 2\ NCS^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$$

Dacă se folosește clorura mercurică, precipitarea nu se produce decît după un anumit timp, din cauză că această sare mercurică este foarte puțin disociată.

— Cu ionul Hg_2^{2+} (azotat mercuros) formează un precipitat negru-cenușiu de mercur metalic. Totodată se formează și ionul mercuritiocianat:

$$Hg_2^{2+} + 4\ NCS^- = [Hg(SCN)_4]^{2-} + Hg$$

Cu un exces de reactiv se formează un precipitat alb de tiocianat mercuros:

$$[Hg(SCN)_4]^{2-} + 2\ Hg_2^{2+} = 2\ Hg_2(SCN)_2 + Hg^{2+}$$

Dacă se toarnă soluția de tiocianat alcalin peste soluția de azotat mercuros, se formează la început un precipitat alb de tiocianat mercuros, care, cu un exces de tiocianat alcalin, trece în negru cenușiu:

$$2\ NCS^- + Hg_2^{2+} = Hg_2(SCN)_2$$

$$Hg_2(SCN)_2 + 2\ NCS^- = [Hg(SCN)_4]^{2-} + Hg$$

În acest din urmă caz are loc un fenomen de dismutație.

— Cu ionul Cu^{2+} se formează la început o coloratie verde, apoi cu un exces de ion Cu^{2+}, ia naștere un precipitat negru de tiocianat cupric:

$$2\ NCS^- + Cu^{2+} = Cu(SCN)_2$$

Tiocianatul cupric, în prezența unui reducător (de exemplu SO_2), suferă fenomenul de dismutație, cu formarea unui precipitat alb de tiocianat cupros:

$$2\ Cu(SCN)_2 + SO_2 + 2\ H_2O = 2\ CuSCN + 2\ HSCN + 2\ H_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

4. *Ionul tiocianat* formează cu unii cationi combinații nedisociate sau complexe, colorate caracteristic. Astfel:

— Cu ionul Fe^{3+} formează tiocianat feric, solubil, colorat în roșu sînge:

$$3\ NCS^- + Fe^{3+} = Fe(SCN)_3$$

Se admite că se formează diferiți complecși, în funcție de concentrația ionilor reactanți (vezi reacțiile Fe^{3+}):

$$6\ NCS^- + Fe^{3+} = [Fe(SCN)_6]^{3-}$$

Tiocianatul feric este solubil în alcool și eter.

— Cu ionul Co^{2+} formează tiocianatul de cobalt, de culoare albastră-ceruleu:

$$4\ NCS^- + Co^{2+} = [Co(SCN)_4]^{2-}$$

Tiocianatul de cobalt este solubil în alcool și eter, colorînd solventul organic în albastru-intens.

În prezența ionului Fe^{3+}, reacția este împiedicată, produsul ionic al tiocianatului feric fiind mai mic decît al tiocianatului de cobalt.

Formarea tiocianatului feric poate fi împiedicată prin adăugare de acetat de amoniu.

— Cu ionul Bi^{3+} formează un complex colorat în galben-intens (vezi reacțiile ionului Bi^{3+}):

$$4\ NCS^- + Bi^{3+} = [Bi(SCN)_4]^-$$

5. *Ionul Ni^{2+}*, în mic exces și în prezența piridinei, formează cu ionul NCS^- un precipitat albastru-ceruleu (reacția Gh. Spacu):

$$Ni^{2+} + 4\ Py + 2\ NCS^- = [NiPy_4]\ (SCN)_2$$

Alături de acest compus se formează și ammina complexă de nichel, colorată în albastru.

Această reacție se poate executa în prezența ionilor Cl^-, Br^-, J^- (reacții de diferențiere).

6. *Acetatul de cupru*[1], în prezența anilinei, formează cu tiocianații un precipitat cristalin, de culoare galbenă-brună:

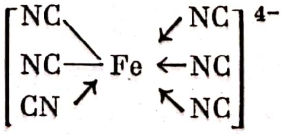
$$[Cu(C_6H_5NH_2)\cdot 5H_2O](CH_3COO)_2 + 2\ NCS^- = [Cu(C_6H_5NH_2)\cdot 5H_2O](SCN)_2 + {}_2CH_3COONH_4$$

Reacția nu este împiedicată de halogenuri și permite astfel cercetarea ionului NCS^- în prezența lor și a acetaților.

ACIDUL FEROCIANHIDRIC (ACIDUL HEXACIANOFERIC (II))

Greutatea moleculară = 215,99.

Structura ionului



Acidul ferocianhidric este un corp solid, de culoare albă, ușor solubil în apă și în alcool. El este puțin stabil, la aer colorîndu-se în albastru.

[1] A.P. Kreșkov, S.S. Vilborg și C.J. Filipov — *J. Anal. Himii*, 1953, nr. 4.

Acidul ferocianhidric se disociază după primele două trepte ca un acid din cei mai tari, iar după ultimele două trepte ca un acid de tărie mijlocie; în ansamblu este un acid tare.

$$H_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows H^+ + H_3[Fe(CN)_6]^-$$
$$H_3[Fe(CN)_6]^- \rightleftarrows H^+ + H_2[Fe(CN)_6]^{2-} \ *$$
$$H_2[Fe(CN)_6]^{2-} \rightleftarrows H^+ + H\,[Fe(CN)_6]^{3-} \qquad K_{a_3} = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$$
$$H\,[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows H^+ + [Fe(CN)_6]^{4-} \qquad K_{a_4} = 5{,}6 \cdot 10^{-5}$$

Formează atît ferocianuri normale, cît și duble.

Sărurile sînt mai stabile decît acidul.

Numeroase ferocianuri au altă culoare decît aceea a ionilor.

Dintre ferocianuri, cele alcaline sînt solubile în apă.

Ionul $[Fe(CN_6)^{4-}]$, de culoare galbenă, este foarte stabil; totuși el este distrus de acizii minerali concentrați la cald.

Ionul $[Fe(CN)_6]^{4-}$ este un reducător; el poate fi oxidat la ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ de diferiți agenți oxidanți (de exemplu halogeni, H_2O_2, Fe^{3+} etc.):

$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{3-}$$

La pH $\sim$ 0, ferocianurile sînt oxidate de $KMnO_4$.

IONUL FEROCIANHIDRIC (HEXACIANOFERAT (II)) $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Reacții pe cale uscată

— Ferocianurile se descompun termic (calcinare), cu formare de cianură, azot și carbură de fier:

$$K_4[Fe(CN)_6] = 4\ KCN + N_2 + FeC_2$$

— Ferocianurile metalelor nobile și seminobile se descompun termic pînă la metal:

$$Ag_4[Fe(CN)_6] = 4\ AgCN + FeC_2 + N_2$$
$$4\ AgCN = 4\ Ag + 2\ (CN)_2$$

Reacția globală: $Ag_4[Fe(CN)_6] = 4Ag + FeC_2 + N_2 + 2(CN)_2$

— Ferocianurile alcaline, prin calcinare cu carbonați alcalini, pun în libertate amoniac (se folosesc carbonați alcalini umeziți).

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de ferocianură alcalină.

1. *Acizii minerali* descompun ferocianurile la fierbere, punînd în libertate acid cianhidric:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + 6\ H^+ + 2\ K^+ = 6\ HCN + FeK_2[Fe(CN)_6]$$

Această descompunere are loc și la rece, dar lent; chiar acidul acetic și bioxidul de carbon pot produce această descompunere, reacția decurge însă foarte încet.

Dacă soluțiile de ferocianuri alcaline se amestecă cu carbonat acid de sodiu, acestea nu mai sînt descompuse de bioxidul de carbon (deosebire de cianuri). Pe această reacție se bazează cercetarea cianurilor alături de ferocianuri.

* B. V. Nekrasov și G. V. Zotov.

Scanned with OKEN Scanner

— Acidul sulfuric concentrat descompune ferocianurile; are loc totodată hidroliza acidului cianhidric rezultat prin descompunere, urmată de o deshidratare a acidului formic:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 6\ H^+ = 6\ HCN + Fe^{2+}$$

$$6\ HCN + 12\ H_2O + 6\ H^+ = 6\ HCOOH + 6\ NH_4^+$$

$$6\ HCOOH = 6\ H_2O + 6\ CO$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 12\ H^+ + 6\ H_2O = Fe^{2+} + 6\ NH_4^+ + 6\ CO$$

Ionii Fe^{2+} sînt însă oxidați (parțial) la ioni Fe^{3+} de către acidul sulfuric concentrat:

$$Fe^{2+} + H_2SO_4 + 2\ H^+ = Fe^{3+} + SO_2 + 2\ H_2O$$

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul ferocianhidric un precipitat alb de ferocianură de argint:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 4\ Ag^+ = Ag_4[Fe(CN)_6]$$

Precipitatul format este practic insolubil în acid azotic diluat și în amoniac (deosebire de fericianură).

Dizolvarea în amoniac nu este posibilă din cauză că solubilitatea ferocianurii de argint este prea mică ($S = 2{,}2 \cdot 10^{-9}$ moli/l); soluția ei saturată nu conține o cantitate suficientă de ioni Ag^+ pentru a se forma complexul diaminoargentic.

Ferocianura de argint este solubilă în cianuri alcaline și tiosulfați alcalini:

$$Ag_4\ [Fe(CN)_6] + 8\ CN^- = 4\ [Ag(CN)_2]^- + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$Ag_4\ [Fe(CN)_6] + 8\ S_2O_3^{2-} = 4\ [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

— Prin tratarea ferocianurii de argint cu un oxidant (de exemplu acid azotic concentrat), ionul ferocianhidric este oxidat la ion fericianhidric, formîndu-se fericianura de argint de culoare roșie-portocalie:

$$3\ Ag_4[Fe(CN)_6] + 4\ HNO_3 = 3\ Ag_3[Fe(CN)_6] + 3\ AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

3. *Cationii metalelor grele*, în general, formează cu ionul ferocianhidric precipitate colorate diferit, după cum polarizarea reciprocă a ionilor este mai mult sau mai puțin accentuată. Astfel:

— Ionul Zn^{2+} formează un precipitat de ferocianură dublă de zinc și potasiu de culoare albă (se poate forma și numai ferocianura de zinc):

$$2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + 3\ Zn^{2+} + 2\ K^+ = K_2Zn_3\ [Fe(CN)_6]_2$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2\ Zn^{2+} = Zn_2[Fe(CN)_6]$$

— Ionul Fe^{3+} formează ferocianura ferică (vezi amănunte la ionul Fe^{3+}), precipitat de culoare albastră (albastrul de Berlin):

$$3\ [Fe(CN)_6]^{4-} + 4\ Fe^{3+} = Fe_4\ [Fe(CN)_6]_3$$

— Ionul Fe^{2+} formează ferocianura feroso-potasică, precipitat albăstrui din cauza oxidării parțiale:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Fe^{2+} + 2\ K^+ = FeK_2[Fe(CN)_6]$$

Scanned with OKEN Scanner

— Ionul Cu^{2+} formează ferocianura de cupru, precipitat de culoare brună-roşcată:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2\ Cu^{2+} = Cu_2[Fe(CN)_6]$$

— Ionul Ni^{2+} formează ferocianura de nichel, precipitat de culoare verde:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2\ Ni^{2+} = Ni_2[Fe(CN)_6]$$

Precipitatul este solubil în amoniac, formînd un complex de culoare roşie:

$$Ni_2\ [Fe(CN)_6] + 8\ NH_3 = [Ni(NH_3)_4]_2[Fe(CN)_6]$$

4. *Clorura de calciu*, în prezenţa sărurilor de amoniu, formează un precipitat alb de ferocianură dublă de calciu şi amoniu:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + Ca^{2+} + 2\ NH_4^+ = Ca(NH_4)_2\ [Fe(CN)_6]$$

5. *Molibdatul de amoniu* formează un precipitat roşu-brun voluminos, practic insolubil în acizi minerali, solubil în hidroxizi alcalini (deosebire de fericianuri).

6. *Ferocianurile greu solubile*, prin fierbere cu o soluţie de hidroxid alcalin, formează ferocianura alcalină corespunzătoare, cu precipitarea metalului greu sub formă de hidroxid:

$$Fe_4\ [Fe(CN)_6]_3 + 12\ KOH = 3\ K_4\ [Fe(CN)_6] + 4\ Fe(OH)_3$$

Pe această proprietate se bazează identificarea ionului ferocianhidric în combinaţiile sale greu solubile.

În cazul unor ferocianuri greu solubile, la tratarea cu hidroxizi alcalini nu se separă cationul metalului greu ca hidroxid, el rămînînd în soluţie sub forma unei sări solubile (de exemplu în cazul ferocianurii de zinc, cationul rămîne în soluţie ca zincat alcalin). În astfel de cazuri, cercetarea ferocianului se va face pe altă cale.

7. *Ionul ferocianhidric* poate fi oxidat la ion fericianhidric de toţi oxidanţii care au un potenţial mai mare decît 0,36 v (potenţialul normal al sistemului $[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$).

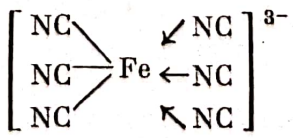
De exemplu:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{4-} + Cl_2 \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + 2\ Cl^-$$

ACIDUL FERICIANHIDRIC (ACIDUL HEXACIANOFERIC (III))

Greutatea moleculară = 214,982.

Structura ionului



Acidul fericianhidric este o substanţă solidă, cristalizată sub formă de ace brune (cenuşii-verzui), uşor solubile în apă. Este un acid tare.

Scanned with OKEN Scanner

Fericianurile alcaline și alcalino-pămîntoase sînt ușor solubile în apă; celelalte sînt puțin solubile în apă și în acizi diluați.

Ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$, de culoare portocalie, este unul dintre complecșii cei mai stabili. În mediu de H_2SO_4 concentrat și la cald el este distrus.

Ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ este un oxidant:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-} \quad E_o = 0{,}36 \text{ v.}$$

IONUL FERICIANHIDRIC (HEXACIANOFERAT (III)) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Reacții pe cale uscată

— Fericianurile se descompun prin calcinare cu formare de cianuri, azot, dician și carbură de fier:

$$2\ K_3[Fe(CN)_6] = 6\ KCN + (CN)_2 + 2\ N_2 + 2\ FeC_2$$

Dicianul (gaz foarte toxic) poate fi pus în evidență prin aprindere; el arde cu flacără roșiatică caracteristică („de flori de piersic") și este tivită cu albastru.

Reacția se execută în tub închis.

Fericianurile metalelor nobile se descompun prin calcinare, lăsînd ca reziduu metalele respective și carburi:

$$2\ Ag_3[Fe(CN)_6] = 6\ Ag + 4\ (CN)_2 + 2\ FeC_2 + 2\ N_2$$

— Fericianurile calcinate cu carbonați alcalini dau miros de amoniac (se folosesc carbonați alcalini umeziți).

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de fericianură de potasiu.

1. *Acidul sulfuric diluat* descompune ionul fericianhidric, la fierbere, cu formare de acid cianhidric:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ H^+ = Fe(CN)_3 + 3\ HCN$$

Descompunerea se produce și la rece, dar mult mai lent.

Acidul sulfuric concentrat descompune fericianurile; în același timp are loc o hidroliză urmată de o deshidratare (comportare asemănătoare cu a ferocianurilor; vezi reacțiile ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$).

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul fericianhidric un precipitat roșu-portocaliu de fericianură de argint:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ Ag^+ = Ag_3[Fe(CN)_6]$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic diluat, solubil în amoniac (deosebire de ferocianură), cianuri alcaline și tiosulfat de sodiu:

$$Ag_3[Fe(CN)_6] + 6\ NH_3 = 3[Ag(NH_3)_2]^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$Ag_3[Fe(CN)_6] + 6\ CN^- = 3[Ag(CN)_2]^- + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

$$Ag_3[Fe(CN)_6] + 6\ S_2O_3^{2-} = 3[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Ionul fericianhidric, format în această reacție, oxidează excesul de tiosulfat cu formare de tetrationat (parțial, oxidarea poate merge pînă la sulfat):

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2\ S_2O_3^{2-} = 2[Fe(CN)_6]^{4-} + S_4O_6^{2-}$$

Scanned with OKEN Scanner

3. *Cationii metalelor grele* formează cu ionul $[Fe(CN)_6]^{3-}$ precipitate colorate caracteristic (nu precipită ionii Fe^{3+}).

De exemplu:

— Ionul Fe^{2+} formează un precipitat albastru de fericianură feroasă (albastrul Turnbull) (amănunte vezi la ionul Fe^{2+});

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ Fe^{2+} = Fe_3\ [Fe(CN)_6]_2$$

— Ionul Cu^{2+} formează un precipitat de fericianură cuprică de culoare verde:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ Cu^{2+} = Cu_3\ [Fe(CN)_6]_2$$

— Ionul Ni^{2+} formează un precipitat roşu-brun de fericianură de nichel:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ Ni^{2+} = Ni_3\ [Fe(CN)_6]_2$$

— Ionul Mn^{2+} formează un precipitat de culoare brună, uşor solubil în acid clorhidric, practic insolubil în amoniac:

$$2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 3\ Mn^{2+} = Mn_3[Fe(CN)_6]_2$$

4. *Ionul fericianhidric* oxidează diferiţi ioni: Fe^{2+}, J^-, S^{2-}, SO_3^{2-} etc., el reducîndu-se la ion ferocianhidric:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-}$$

(reacţia este însoţită de formarea unui precipitat — vezi la ionul Fe^{2+}):

$$2\ [Fe(CN)_6]^{3-} + 2\ J^- \rightleftarrows J_2 + 2\ [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$2\ [Fe(CN)_6[^{3-} + S^{2-} \longrightarrow S + 2\ [Fe(CN)_6]^{4-}$$

De asemenea, ionul fericianhidric oxidează diferite substanţe organice (zaharuri etc.). Pe această reacţie se bazează metoda prof. Al. Ionescu Matiu de dozare a zaharurilor.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA A II-a A ANIONILOR

ACIDUL SULFHIDRIC (HIDROGENUL SULFURAT) H_2S

Greutatea moleculară = 34,076.

Raza ionului S^{2-} = 1,74 Å.

Acidul sulfhidric este un gaz incolor, cu miros caracteristic. Este mai greu decît aerul (d = 1,1895), se lichefiază la −60°,7 şi se solidifică la −85°. Solubilitatea în apă este mijlocie: 1 litru apă dizolvă la 20° 3,85 g H_2S. Este solubil şi în acetonă (aproximativ 0,65 g).

Este un acid bibazic foarte slab:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad K_{a_1} = 3{,}31 \cdot 10^{-7}$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_{a_2} = 2{,}0 \cdot 10^{-15}$$

Formează două feluri de săruri: sulfuri normale (neutre) Me^{I}_2S şi sulfuri acide (sulfhidruri) $Me^{I}HS$.

Dintre sulfuri sînt solubile în apă numai cele alcaline, alcalino-pămîntoase şi de aluminiu. Sulfurile cationilor din grupa a III-a analitică sînt solubile în acizi, iar cele ale cationilor din grupele a II-a şi I sînt greu solubile în acizi. Unele sulfuri sînt solubile în hidroxizi alcalini, avînd caracter de sulfanhidride (sulfurile de arsen, stibiu, staniu etc.).

Sulfurile solubile în apă se hidrolizează puternic, cele alcaline imprimînd soluţiilor o reacţie puternic bazică:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaHS + NaOH$$

$$NaHS + H_2O \rightleftarrows H_2S + NaOH$$

Sulfurile de magneziu, aluminiu, crom se hidrolizează complet în soluţie. De aceea, cînd se tratează soluţiile sărurilor acestor cationi cu H_2S, se formează hidroxidul corespunzător.

Ionul S^{2-} este uşor polarizabil, ceea ce explică numărul mare de compuşi greu solubili ai acidului sulfhidric, precum şi culoarea sulfurilor, deşi ionul S^{2-} este incolor.

Ionul S^{2-} este un reducător puternic:

$$S^{2-} - 2\,e \rightleftarrows S \qquad E_0 = -0{,}49 \text{ v.}$$

La pH = 0, acidul sulfhidric este foarte puţin ionizat; potenţialul normal al sistemului H_2S/S este $E_0 = 0{,}14$ v.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfurile în soluție se oxidează la aer; la pH <11 se formează ionii S_n^{2-} ai polisulfurilor, de culoare portocalie (de exemplu în soluția de „sulfură de amoniu incoloră“ S^{2-} trece în S_2^{2-}, S_3^{2-} etc.)

La pH 12 are loc fenomenul de dismutație a sulfului, cu formare de compuși oxigenați și sulfuri:

$$4\ S + 6\ HO^- \rightleftarrows 2\ S^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3\ H_2O$$

Agenții oxidanți moderați transformă ionul S^{2-} în sulf elementar; agenții oxidanți energici (de exemlplu Cl_2, Br_2, $KMnO_4$ etc.) oxidează H_2S la acid sulfuric.

Acidul sulfhidric este o substanță foarte toxică.

IONUL S^{2-}

Reacții pe cale uscată

— Prin încălzirea sulfurilor la aer se formează SO_2 și oxidul metalului (uneori se formează și sulfatul sau au loc fenomene mai complexe):

$$2\ ZnS + 3\ O_2 = 2\ ZnO + 2\ SO_2$$

— Încălzite în absența aerului, majoritatea sulfurilor rămîn neschimbate. Sulfurile de mercur și de arsen sublimează; cele ale metalelor nobile se descompun în metal și sulf.

— Încălzite în absența aerului, polisulfurile sublimează, depunînd sulf.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de sulfură alcalină sau de acid sulfhidric.

1. *Acizii* deplasează acidul sulfhidric din sulfuri și acesta se recunoaște după mirosul său caracteristic:

$$S^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow H_2S$$

Acidul sulfuric concentrat deplasează H_2S din sulfuri și totodată îl oxidează la sulf elementar.

Dacă se lucrează la cald (încălzire prelungită), oxidarea poate merge pînă la SO_2:

$$S^{2-} + H_2SO_4 = H_2S + SO_4^{2-}$$

$$H_2S + H_2SO_4 = 2\ H_2O + SO_2 + S$$

$$S + 2\ H_2SO_4 = 2\ H_2O + 3\ SO_2$$

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul S^{2-} un precipitat negru de sulfură de argint:

$$S^{2-} + 2\ Ag^+ = Ag_2S$$

Precipitatul este practic insolubil în HNO_3 diluat și la rece, dar este solubil în HNO_3 diluat, la cald:

$$3\ Ag_2S + 8\ HNO_3 = 6\ AgNO_3 + 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Sulfura de argint este greu solubilă în amoniac și în tiosulfat alcalin.

3. *Cationii ușor polarizabili* (din grupele analitice I, II și III) formează cu ionul S^{2-} sulfuri greu solubile, colorate diferit.

Astfel, cationul Pb^{2+} formează cu ionul S^{2-} sulfura de plumb neagră:

$$S^{2-} + Pb^{2+} = PbS$$

Scanned with OKEN Scanner

Această reacție este folosită la identificarea H_2S. Se procedează astfel: se înmoaie o hîrtie de filtru într-o soluție de acetat de plumb și se ține la gura vasului ce conține soluția de analizat; prezența H_2S se recunoaște prin formarea unei pete negre de PbS.

În cazul cînd H_2S se găsește legat sub forma unei sulfuri greu solubile, el poate fi pus în libertate cu HCl și zinc metalic.

De exemplu:

$$HgS + Zn + 2\ HCl = Hg + H_2S + ZnCl_2$$

Hidrogenul sulfurat pus în libertate se recunoaște cu hîrtia îmbibată cu acetat de plumb.

4. *Oxidanții* transformă ionul S^{2-} (din sulfuri sau H_2S) în sulf elementar. În anumite condiții, oxidarea poate merge pînă la sulfat:

De exemplu, oxidarea cu halogeni se poate reprezenta astfel:

$$H_2S + Cl_2 = S + 2\ HCl$$

sau în general:

$$S^{2-} + X_2 = S + 2\ X^-$$

Prin adăugarea unui exces de oxidant (apă de clor sau de brom) și încălzire îndelungată, ionul S^{2-} este oxidat la H_2SO_4:

$$H_2S + 4\ Cl_2 + 4\ H_2O = H_2SO_4 + 8\ HCl$$

— Apa oxigenată oxidează ionul S^{2-} la sulf elementar:

$$H_2S + H_2O_2 = S + 2\ H_2O$$

— Acidul azotic concentrat oxidează S^{2-} la sulf elementar, iar prin acțiune mai îndelungată la H_2SO_4:

$$3\ H_2S + 2\ HNO_3 = 3\ S + 2\ NO + 4\ H_2O$$

$$3\ H_2S + 8\ HNO_3 = 3\ H_2SO_4 + 8\ NO + 4\ H_2O$$

De asemenea, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $K_3\ [Fe(CN)_6]$ etc. oxidează ionul S^{2-} la sulf elementar:

$$5\ S^{2-} + 2\ MnO_4^- + 16\ H^+ = 2\ Mn^{2+} + 5\ S + 8\ H_2O$$

$$3\ S^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ = 2\ Cr^{3+} + S + 7\ H_2O$$

$$S^{2-} + 2\ [Fe(CN)_6]^{3-} = S + 2[Fe(CN)_6]^{4-}\ \text{(la pH} \sim 9)$$

5. *Nitroprusiatul de sodiu* dă cu sulfurile solubile o coloraţie violetă-intensă, datorită unui comlex.

Reacția se execută în mediu alcalin, cînd H_2S sau NaHS sînt transformate în sulfuri normale, singurele care dau această reacție:

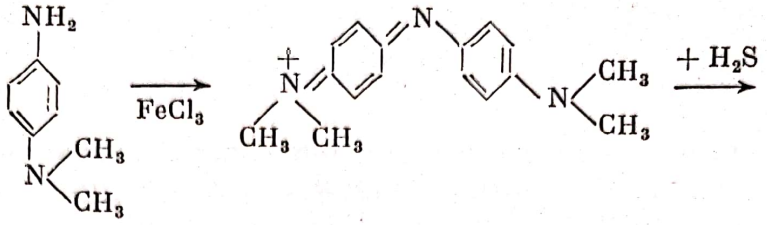
$$Na_2[Fe(CN)_5NO] + Na_2S = Na_4\ [Fe(ON)_5\ NOS]$$

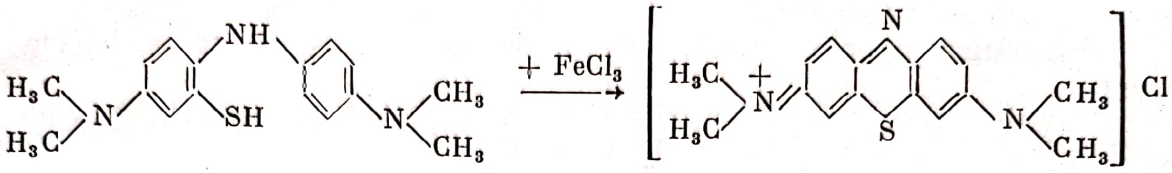
Sensibilitatea reacției 1 : 50 000.

6. *Dimetilparafenilendiamina*, în prezența clorurii ferice și în mediu puternic acid (HCl), dă o coloraţie albastră. Culoarea se datorește formării albastrului de metilen; ea apare la cîteva minute după adăugarea reactivului.

Scanned with OKEN Scanner

Au loc reacţiile:





Reacţia se execută astfel: soluţia de cercetat se amestecă cu HCl concentrat (1/10 din volumul soluţiei), apoi se adaugă reactivul (un vîrf de cuţit), se agită pînă la completa dizolvare după care se adaugă 1—2 picături soluţie de $FeCl_3$ şi se agită din nou. După cîteva minute apare coloraţia albastră caracteristică.

Reacţia se execută de preferinţă în scobitura unei plăci de porţelan.

Sensibilitatea reacţiei 1 : 50 000

7. *Parafenilendiamina* dă cu sulfurile solubile, în aceleaşi condiţii ca dimetil p. fenilendiamina, o coloraţie violetă-intensă.

8. *Nitrobenzenul* dă cu sulfurile solubile o coloraţie roşie (culoarea apare după cîteva minute).

Reacţia se execută în soluţie alcoolică alcalinizată cu hidroxid de sodiu.

9. *Reacţia heparului.* Hidrogenul sulfurat şi sulfurile solubile, în prezenţa aerului şi a apei, reacţionează cu argintul metalic formînd sulfura neagră de argint:

$$2\ Na_2S + 4\ Ag + 2\ H_2O + O_2 = 2\ Ag_2S + 4\ NaOH$$

Toate sărurile acizilor oxigenaţi ai sulfului dau reacţia heparului, dacă în prealabil sînt reduse pe cărbune, în amestec cu carbonat de sodiu anhidru.

10. *Azotura de sodiu* reacţionează cu iodul, în prezenţa unor cantităţi foarte mici de sulfuri (reacţie catalizată), punînd în libertate azot, care se degajă:

$$2\ NaN_3 + J_2 = 3\ N_2 + 2\ NaJ$$

În absenţa unei sulfuri, reacţia nu are loc.

Reacţia este catalizată şi de ionii SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, aşa că aceştia trebuie îndepărtaţi atunci cînd se urmăreşte punerea în evidenţă a sulfurilor.

Ionii SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-}, AsO_3^{3-}, SbO_3^{3-} nu împiedică reacţia.

ACIDUL AZOTOS HNO_2

Greutatea moleculară = 47,016.

Structura ionului $[O = N - O]^-$

Acidul azotos nu a putut fi izolat în stare pură, din cauza marei lui tendinţe spre descompunere; el se cunoaşte numai în soluţie apoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Descompunerea acidului azotos are loc după schema:

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + N_2O$$
$$\swarrow \quad \searrow$$
$$NO + NO_2$$

Acest echilibru este deplasat puternic spre stînga în soluţii apoase diluate, iar în soluţii concentrate echilibrul este deplasat spre dreapta.

(Unii autori dau ca limită de conservare la rece, pentru soluţiile apoase de acid azotos, concentraţia 0,185 n.)

Prin ridicarea temperaturii soluţiilor de acid azotos, acesta se descompune.

Descompunerea poate fi catalizată de sărurile de fier, cupru etc., precum şi de numeroşi anioni (BO_2^-, ClO_3^-, $(COO)_2^{2-}$ etc.)

Soluţiile de acid azotos pot fi stabilizate cu alcooli, fenoli, alcaloizi.

Acidul azotos este un acid monobazic, care se disociază după ecuaţia:

$$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$$

Constanta de disociere a acidului azotos, la 0°, este $K_a = 6.10^{-4}$ (Ray, Day, Gosh); el se comportă deci ca un acid de tărie mijlocie.

Ţinîndu-se seama de însuşirile chimice ale acidului azotos, se admite existenţa următoarelor două forme tautomere în echilibru:

$$HO - N = O \rightleftarrows H - N\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$$
(I) (II)

Se admite chiar ca azotiţii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase ar corespunde primei forme, iar cei ai metalelor grele (de exemplu $AgNO_2$) formei a doua. Se cunosc combinaţii complexe şi organice corespunzătoare ambelor forme ale HNO_2.

Ionul NO_2^-, incolor, stabil, manifestă tendinţa de a intra ca adend în compoziţia unor complecşi (de exemplu $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[Ag(NO_2)_2]^-$.

Avînd un grad de oxidaţie intermediar, între NO şi HNO_3, acidul azotos poate acţiona atît ca agent oxidant, cît şi ca agent reducător.

Astfel, el acţionează ca reducător faţă de oxidanţi puternici (O_3, H_2O_2, $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3, $KMnO_4$, PbO_2, MnO_2, săruri de Au^{III}, săruri cerice).

Acţionează ca oxidant faţă de reducători puternici (ioduri, sulfuri, sulfiţi, acid arsenios etc.)

Aproape toţi azotiţii sînt solubili în apă (mai greu solubil este azotitul de argint cu $P_s = 7 \cdot 10^{-4}$). Ei sînt higroscopici.

Azotiţii au întotdeauna culoare gălbuie; culoarea este mai netă la $AgNO_2$ şi $Hg_2(NO_2)_2$.

Azotiţii alcalini şi alcalino-pămîntoşi formează prin hidroliză şi oxido-reducere oxid de azot, azotaţi şi hidroxizi ai metalelor respective, soluţia devenind bazică:

$$3\,Me^{I}NO_2 + H_2O \rightleftarrows Me^{I}NO_3 + NO + 2\,Me^{I}OH$$

Azotiţii în soluţii apoase acidulate funcţionează ca acid azotos liber.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii pe cale uscată. Azoţiţii se descompun prin încălzire în oxizi de azot şi oxidul metalului respectiv. Azoţiţii metalelor alcaline se descompun la o temperatură ridicată (peste 500°), iar cei ai metalelor grele se descompun la o temperatură mai scăzută.

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de azotit de sodiu.

1. *Acidul sulfuric diluat* deplasează acidul azotos din toţi azoţiţii, la rece:

$$NO_2^- + H^+ = HNO_2$$

Acidul azotos astfel rezultat, în prezenţa acidului sulfuric, suferă un fenomen de dismutaţie, trecînd în acid azotic şi oxid de azot, care în prezenţa aerului se oxidează la bioxid de azot. De aceea la acidularea unui azotit cu H_2SO_4 diluat, se degajă vapori bruni de hipoazotidă (deosebire de azotaţi):

$$3\ HNO_2 = HNO_3 + 2\ NO + H_2O$$

$$2\ NO + O_2 = 2\ NO_2$$

Aceeaşi reacţie se petrece şi la tratarea cu alţi acizi minerali.

La tratarea cu acid sulfuric concentrat, reacţia are loc mai energic.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul NO_2^- un precipitat alb cristalin, de azotit de argint, solubil în acizi minerali:

$$NO_2^- + Ag^+ = AgNO_2$$

Precipitarea se produce mai uşor în soluţii concentrate; în soluţii diluate, precipitatul se dizolvă parţial. Azotitul de argint se dizolvă uşor în apă fierbinte.

3. *Sărurile de cobalt* formează cu azotitul de potasiu în prezenţa acidului acetic, un precipitat galben microcristalin de hexanitrocobaltiat de potasiu:

$$Co^{2+} + 2\ NO_2^- = Co(NO_2)_2$$

$$2\ NO_2^- + 2\ CH_3COOH = 2\ HNO_2 + 2\ CH_3COO^-$$

$$Co(NO_2)_2 + 2\ HNO_2 = Co(NO_2)_3 + NO + H_2O$$

$$Co(NO_2)_3 + 3\ KNO_2 = K_3\,[Co(NO_2)_6]$$

$$Co^{2+} + 7NO_2^- + 2\ CH_3COOH + 3\ K^+ = K_3\,[Co(NO_2)_6] + NO + H_2O + 2CH_3COO^-$$

Pentru a înlesni formarea precipitatului se freacă pereţii eprubetei cu o baghetă de sticlă.

4. *Reacţii de oxido-reducere*

A. *Acidul azotos se comportă ca oxidant faţă de reducători energici*

a. Acidul azotos oxidează iodurile la iod elementar:

$$2\ HNO_2 + 2\ KJ = J_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$$

sau: $$2\ NO_2^- + 2\ J^- + 4\ H^+ = J_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$$

Iodul pus în libertate poate fi extras cu cloroform, acesta colorîndu-se în violet. Iodul poate fi recunoscut şi cu ajutorul amidonului, care se colorează în albastru.

Scanned with OKEN Scanner

Se vede că HNO_2 pune în libertate iodul din ioduri, dar nu poate elibera bromul din bromuri, adică nu poate oxida anionul Br^- la brom elementar Br_2, deoarece potențialul normal al sistemului $Br_2/2Br^-$ ($E_0 = 1{,}09$ v) este mai mare decît al sistemului HNO_2/NO ($E_0 = 0{,}99$ v).

b) Acidul azotos oxidează sărurile feroase la săruri ferice, în prezența acidului sulfuric (proba inelului de sulfat nitrozoferos):

$$2\,Fe^{2+} + 4\,H^+ + 2\,NO_2^- = 2\,Fe^{3+} + 2\,NO + 2\,H_2O$$

Oxidul de azot, rezultat din reacția de oxido-reducere, formează cu sulfatul feros în exces un produs de adiție, sulfatul nitrozo-feros de culoare brună:

$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$$

Acest compus este labil și se descompune la cald.

Reacția se execută în prezența acidului sulfuric diluat (deosebire de azotați, care pot fi recunoscuți numai în prezența acidului sulfuric concentrat).

Se procedează astfel: se face o soluție concentrată de sulfat feros (lipsit de sulfat feric), se acidulează cu acid sulfuric, apoi se introduce soluția de azotit (cu atenție, pe peretele eprubetei) fără a se agita. La zona de contact între cele două soluții, suprapuse după densități, se formează inelul brun datorit sulfatului nitrozoferos.

c) Acidul azotos oxidează indigoul, la cald (virajul culorii de la albastră-violetă la galbenă) (vezi reacțiile ClO^-).

d) *Hidrogenul în „stare născîndă"* reduce azotiții, în mediu alcalin, la amoniac:

Reacția se excută în absența sărurilor de amoniu.

$$NO_2^- + 6\,H = NH_3 + H_2O + HO^-$$

B. *Acidul azotos se comportă ca reducător față de oxidanți energici.*

Permanganatul de potasiu, în mediu acid, oxidează azotiții la azotați:

$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Permanganatul de potasiu oxidează azotiții în mediu acid, deoarece potențialul normal al sistemului MnO_4^-/Mn^{2+} ($E_0 = 1{,}52$ v) este mai mare decît al sistemului HNO_2/NO_3^- ($E_0 = 0{,}94$ v).

5. *Azotura de sodiu* descompune acidul azotos, în mediu acetic:

$$HN_3 + HNO_2 = N_2 + N_2O + H_2O$$

6. *Ureea* este descompusă de azotiți în soluție acidă, la fierbere:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = 2\,N_2 + CO_2 + 3\,H_2O$$

Ultimele două reacții servesc la îndepărtarea azotitului, cînd se găsește alături de azotat.

În soluția care conține azotit se introduce un exces de uree, apoi cîteva picături de acid sulfuric (sau acid acetic) și se aduce la fierbere; descompunerea azotitului este cantitativă.

Scanned with OKEN Scanner

7. *Hidrazina* reduce de asemenea azotiții pînă la azot (se folosește sulfatul de hidrazină):

$$3HNO_2 + 2N_2H_4 = N_2 + 2N_2O + NH_3 + 4H_2O$$

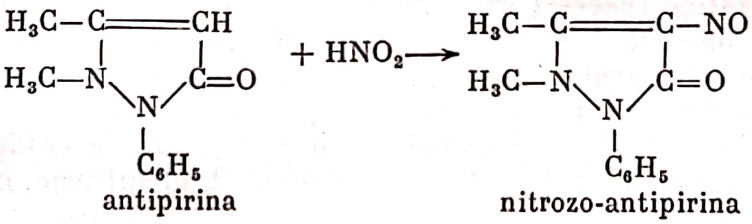
8. Azotiții pot fi descompuși și cu sulfat de amoniu la fierbere:

$$2\,NO_2^- + (NH_4)_2\,SO_4 = 2\,N_2 + SO_4^{2-} + 4\,H_2O$$

În urma hidrolizei sulfatului de amoniu din care rezultă acid sulfuric, acesta pune în libertate acidul azotos, care, în timpul încălzirii, poate trece în acid azotic, printr-un fenomen de dismutație. Din această cauză, acest procedeu nu este folosit la cercetarea ionului NO_2^- în prezența NO_3^-.

Reactivi organici

1. *Antipirina*, în soluție acidulată cu acid sulfuric, dă cu acidul azotos o colorație verde, datorită formării nitrozo-antipirinei; în funcție de concentrația substanțelor poate avea loc și o precipitare.



antipirina — nitrozo-antipirina

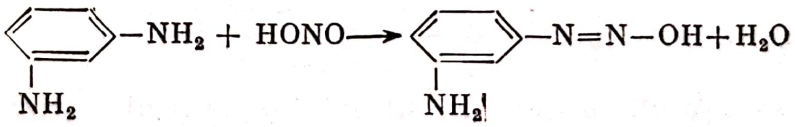
2. *Difenilamina* (soluție în H_2SO_4 concentrat) este colorată în albastru intens de acidul azotos.

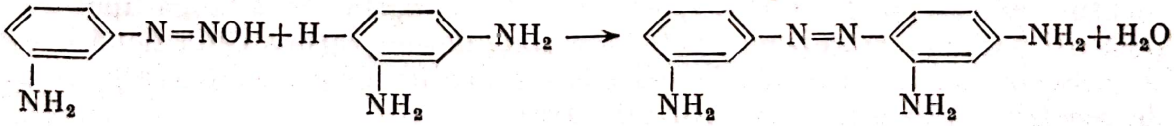
Reacția este pozitivă cu numeroși oxidanți.

3. Acidul azotos formează cu aminele aromatice, la rece (~0°) săruri de diazoniu. Acestea se pot cupla cu amine aromatice, fenoli (mediu slab acid pînă la mediu alcalin) formînd coloranți de diazoniu, caracteristici).

Dintre reacțiile de diazotare folosite sînt:

— *m. fenilendiamina* formează cu HNO_2 în mediu de acid sulfuric, o colorație galbenă-brună



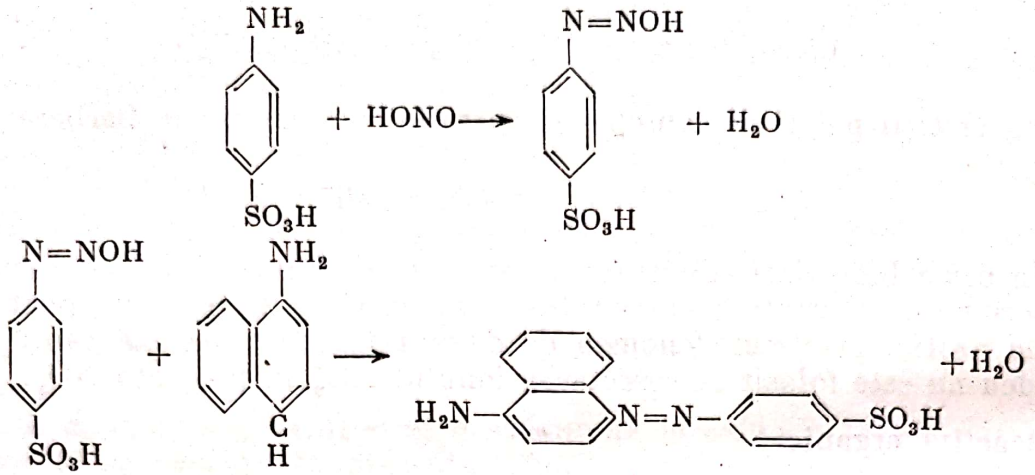


Diazotarea se face și la a doua grupă NH_2, obținîndu-se un amestec de compuși, coloranți diazoici (brunul Bismarck).

Se folosește o soluție recent preparată de m. fenilendiamină 0,5% în soluție diluată de H_2SO_4.

Sensibilitatea reacției $3 \cdot 10^{-8}$ g.

4. Amestecul de acid sulfanilic şi α-naftilamina[1] formează cu acidul azotos, în mediu acetic, un colorant roşu:

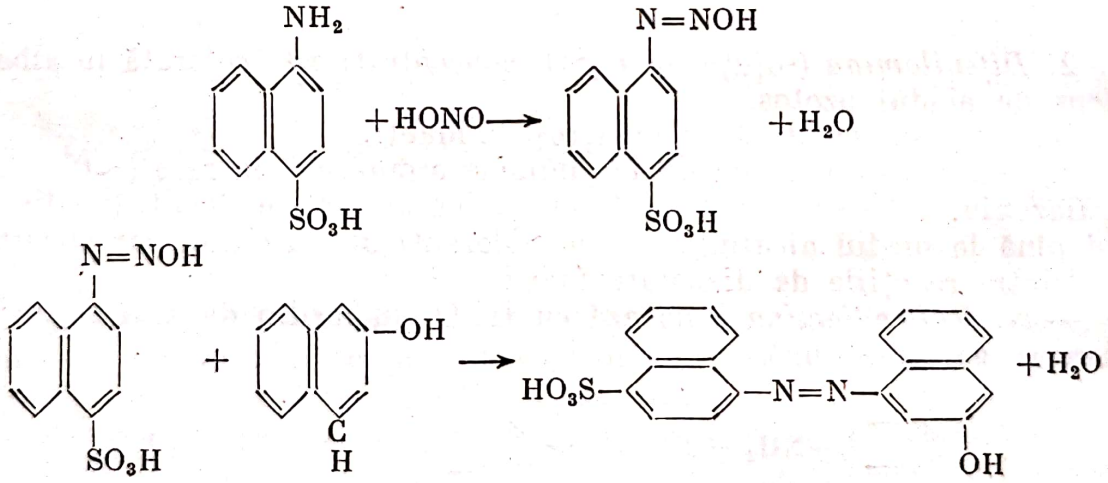


La 20 ml soluţie de analizat se adaugă 2—3 ml din soluţia acetică de acid sulfanilic, se încălzeşte la circa 80° şi apoi se adaugă un volum egal din soluţia acetică de α-naftilamină; apare o coloraţie roşie.

Sensibilitatea reacţiei 10^{-9}g.

Sulfurile împiedică reacţia, de aceea ele trebuie îndepărtate în prealabil prin precipitare cu acetat de cadmiu. Cromaţii dau cu timpul o coloraţie verde-închisă. Sulfiţii şi tiosulfaţii micşorează sensibilitatea reacţiei.

5. *Reactivul Riegler*[2] (β-naftol + sarea de sodiu a acidului 1,4-naftilaminosulfonic) dă cu acidul azotos, în mediu de acid sulfuric, o coloraţie roşie:



Reacţia se execută astfel: 10 ml soluţie de azotit se tratează cu 10 picături reactiv şi 2 ml H_2SO_4 concentrat. Se agită. Se adaugă apoi 20 de picături NH_3 pe peretele eprubetei. La zona de separaţie a celor două lichide se formează un inel roşu (culoarea trebuie privită prin transparenţă, soluţia de reactiv avînd o fluorescenţă albastră).

Sensibilitatea reacţiei 10^{-8} g.

---

[1] Reactivul se prepară în soluţii separate, care se amestecă în momentul întrebuinţării: *a)* 0,5 g acid sulfanilic se dizolvă în 1 500 ml acid acetic diluat; *b)* 0,2 g α-naftilamina se fierbe în 20 ml apă, iar soluţia limpede se toarnă peste 150 ml acid acetic diluat.

[2] Reactivul se prepară din 2 g sare de sodiu a acidului 1,4 naftil aminosulfonic şi 1 g naftol, care se dizolvă în 100 ml apă. Se filtrează şi se păstrează în sticle brune.

ACIDUL ACETIC $CH_3—COOH$

Greutatea moleculară = 60,052

Structura acidului $CH_3-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$

Acidul acetic anhidru (acidul acetic glacial) se prezintă ca o masă translucidă, cristalină, asemănătoare gheţei, cu punctul de topire 16°,5.

Are un miros caracteristic, pătrunzător. Este solubil în apă în orice proporţii.

Acidul acetic este un acid monobazic slab ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$)

Ionul CH_3COO^- este incolor, sărurile corespunzătoare fiind albe.

Acetaţii sînt în cea mai mare parte solubili în apă (mai greu solubili sînt acetatul de argint şi unii acetaţi bazici).

În sensul teoriei protonice, ionul CH_3COO^- al acetaţilor este o bază; el hidrolizează după schema:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows HO^- + CH_3COOH$$

Ionul acetat intră în compoziţia unor ioni complecşi cu cationi trivalenţi. Stabilitatea acestora este însă mică, descompunîndu-se prin încălzire.

Ionul CH_3COO^- nu posedă caractere reducătoare.

IONUL ACETAT CH_3COO^-

Reacţii pe cale uscată.

— Acetaţii metalelor alcaline se descompun prin încălzire cu formare de carbonat şi acetonă:

$$2\ CH_3COONa = CH_3 - CO - CH_3 + Na_2CO_3$$

— Acetaţii metalelor alcalino-pămîntoase se descompun prin calcinare în oxidul respectiv, CO_2 şi acetonă:

$$\begin{matrix}CH_3COO \\ CH_3COO\end{matrix}\!\!>Ca \longrightarrow CaCO_3 + CH_3-CO-CH_3$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

— Acetaţii alcalini, încălziţi cu hidroxizi alcalini, se decarboxilează şi formează metan:

$$CH_3COONa + NaOH = Na_2CO_3 + CH_4$$

— Acetaţii metalelor nobile şi seminobile lasă la calcinare un rezidiu de metal.

— Prin încălzirea acetaţilor alcalini cu anhidrida arsenioasă, într-un tub închis la un capăt, se formează oxid de cacodil, uşor de recunoscut prin mirosul său displăcut, caracteristic:

$$4\ CH_3COONa + As_2O_3 = 2\ Na_2CO_3 + \begin{matrix}H_3C \\ H_3C\end{matrix}\!\!>As-O-As\!\!<\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3\end{matrix} + 2\ CO_3$$

Oxidul de cacodil este toxic.

Reacţia de mai sus este cunoscută sub numele de reacţia cacodilului; ea este pozitivă şi cu alţi acizi organici.

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de acetat de sodiu.

1. *Acizii minerali diluaţi* deplasează acidul acetic din acetaţi;

$$CH_3COO^- + H^+ = CH_3COOH$$

Acidul sulfuric concentrat reacţionează la fel, dar mai energic.

2. *Alcoolul etilic* formează cu acidul acetic, în prezenţa acidului sulfuric concentrat, acetat de etil; acest ester se recunoaşte după mirosul său de fructe verzi:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

3. *Azotatul de argint* formează cu ionul acetat un precipitat alb cristalin de acetat de argint:

$$CH_3COO^- + Ag^+ = CH_3COOAg$$

Precipitarea are loc numai din soluţii concentrate de acetaţi. La fierbere sau la diluare, precipitatul de acetat de argint se dizolvă.

4. *Ionul* Fe^{3+} formează cu ionul acetat un complex solubil colorat în roşu-brun:

$$9\,CH_3COO^- + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O = \left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3COO)_6\end{matrix}\right]CH_3COO + 2\,CH_3COOH$$

Dacă soluţia se diluează şi se aduce la fierbere, are loc hidroliza complexului, în urma căreia se depune un precipitat brun de acetat bazic de fier:

$$\left[Fe_3\begin{matrix}(OH)_2\\(CH_3COO)_6\end{matrix}\right]CH_3COO + 4\,H_2O = 3\,CH_3COOFe\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 4\,CH_3COOH$$

— Ionul Al^{3+} dă o reacţie identică; acetatul bazic de aluminiu este însă alb.

— Ionul Cr^{3+} formează cu ionul acetat un complex identic, dar acesta este stabil la cald.

ACIDUL FORMIC H—COOH

Greutatea moleculară = 46,026.

Structura acidului H—C(=O)OH [1]

Acidul formic anhidru este un lichid incolor, mobil, cu miros înţepător şi foarte caustic. Se amestecă cu apa în orice proporţii.

Este un acid mai tare decît ceilalţi acizi organici monobazici:

$$HCOOH \rightleftarrows HCOO^- + H^+ \qquad K_a = 1{,}77 \cdot 10^{-4}$$

[1] Neniţescu C. D. — Chimie organică vezi vol. I, ed. a V-a, 1960, p. 681.

Sărurile lui, formiaţii, sînt uşor solubili în apă.

Acidul formic poate să se descompună în două feluri:

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO \quad (I)$$

$$HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2 \quad (II)$$

Prima descompunere are loc, cînd este încălzit cu H_2SO_4 concentrat. Diferiţi catalizatori (cuprul sau nichelul fin divizat, oxidul de zinc etc.) îl descompun după schema II; aceeaşi descompunere are loc şi sub influenţa razelor ultraviolete cu mică lungime de undă. Totuşi, cînd aceasta este mai mare, descompunerea se produce după schema I.

Acidul formic se deosebeşte de homologii lui superiori prin uşurinţa cu care se oxidează, dînd CO_2 şi H_2O. Datorită acestei proprietăţi, el acţionează ca reducător. De exemplu, acidul formic reduce diferiţi cationi la metal (Ag^+, Hg^{2+}, Bi^{3+} etc.)

IONUL FORMIAT $HCOO^-$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de formiat alcalin.

1. *Acidul sulfuric diluat* deplasează acidul formic din formiaţi:

$$HCOO^- + H^+ = HCOOH$$

Acidul formic deplasat se recunoaşte după mirosul său înţepător.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul $HCOO^-$, în soluţii concentrate, un precipitat alb, cristalin, de formiat de argint:

$$HCOO^- + Ag^+ = HCOOAg$$

Prin încălzire, formiatul de argint suferă un fenomen de oxidoreducere, cu separarea de argint metalic:

$$2\ HCOOAg = 2Ag + CO_2 + HCOOH$$

În prezenţa amoniacului, reacţia redox este împiedicată.

3. *Ionul mercuric* este redus la ion mercuros de către ionul formiat:

$$HCOO^- + 2\ HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2\ Cl^- + H^+$$

În cazul cînd reacţia se execută cu azotat mercuric, se formează întîi azotat mercuros, care trece apoi în formiat mercuros:

$$HCOO^- + 2\ Hg(NO_3)_2 = Hg_2(NO_3)_2 + CO_2 + 2\ NO_3^- + H^+$$

$$2\ HCOO^- + Hg_2^{2+} = Hg_2(HCOO)_2$$

La încălzire, formiatul mercuros separă mercur metalic:

$$Hg_2(HCOO)_2 = 2\ Hg + CO_2 + HCOOH$$

ACIDUL CIANIC HOCN

Greutatea moleculară = 43,026.

Structura acidului $N \equiv C - OH$

Acidul cianic este un lichid incolor cu punctul de fierbere 24°.

Se admite existenţa a două forme tautomere în echilibru:

$$\underset{\text{forma normală}}{H-O-C \equiv N} \rightleftarrows \underset{\text{forma izo}}{H-N=C=O}$$

Scanned with OKEN Scanner

La rece, echilibrul este deplasat spre stînga, iar prin încălzire la dreapta.

Este un acid slab ($K_a = 1 \cdot 10^{-4}$), puțin stabil în soluții; el hidrolizează repede după ecuația:

$$HOCN + H_2O \rightleftarrows CO_2 + NH_3$$

$$HOCN + NH_3 \rightleftarrows CO(NH_2)_2$$

În soluții concentrate se polimerizează, trecînd în acid cianuric $(NCOH)_3$, substanță solidă, cristalizată, greu solubilă în apă.

Cianații sînt mult mai stabili. Cei alcalini sînt delicvescenți, trecînd cu timpul în carbonat acid alcalin și amoniac:

$$KOCN + {}_2H_2O \rightleftarrows KHCO_3 + NH_3$$

Cianații sînt în general solubili în apă. Cianatul de argint și de plumb sînt greu solubili în apă.

IONUL CIANAT NCO^-

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de cianat de potasiu recent preparată.

1. *Acidul sulfuric* diluat și concentrat deplasează acidul cianic din cianați:

$$NCO^- + H^+ = HOCN$$

Acidul cianic format se descompune imediat:

$$HOCN + H_2O + H^+ = NH_4^+ + CO_2$$

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul NCO^- un precipitat alb caseos, de cianat de argint:

$$NCO^- + Ag^+ = AgOCN$$

Precipitatul este solubil în acid azotic (deosebire de HCN și HSCN), amoniac, cianuri alcaline:

$$AgOCN + H_2O + H^+ = Ag^+ + CO_2 + NH_4^+$$

$$AgOCN + 2\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]OCN$$

3. *Azotatul mercuric* formează cu ionul NCO un precipitat alb de cianat mercuric:

$$2\ NCO^- + Hg^{2+} = Hg(NCO)_2$$

Precipitatul este solubil în acid azotic:

$$Hg(NCO)_2 + 2\ H_2O + 4\ H^+ = Hg^{2+} + 2\ CO_2 + 2\ NH_4^+$$

4. *Acetatul de cobalt* formează cu ionul NCO^- un complex colorat în albastru intens:

$$4\ NCO^- + Co^{2+} = [Co(NCO)_4]^{2-}$$

La diluarea soluției, complexul este distrus.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA A III-A DE ANIONI

ACIDUL CARBONIC H_2CO_3

Greutatea moleculară = 62,026.

Structura acidului: $H_2\left[\begin{array}{c} O-C-O \\ \| \\ O \end{array}\right]$

Acidul carbonic nu se cunoaşte decît în soluţii apoase de CO_2 (solubilitatea CO_2 în apă este 0,04 moli la litru). În soluţie apoasă de CO_2 se stabilesc echilibrele:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \rightleftarrows 2\,H^+ + CO_3^{2-}$$

echilibrele fiind deplasate spre stînga (99% din CO_2 se găseşte dizolvat fizic). Prin încălzire se poate alunga complet CO_2 din soluţie.

Acidul carbonic este un acid bibazic, foarte slab:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K_{a_1} = 3{,}72 \cdot 10^{-7}$$
$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 5{,}73 \cdot 10^{-11}$$

El este nestabil.

La aprecierea tăriei H_2CO_3, concentraţia ionilor H^+ este raportată la cantitatea totală de CO_2 (dizolvat atît fizic, cît şi chimic) şi nu la $[H_2CO_3]$, ceea ce micşorează valoarea constantelor de disociere de aproximativ 500 de ori.

Acidul carbonic formează două feluri de săruri: carbonaţi normali $Me_2^{I}CO_3$ şi carbonaţi acizi $Me^{I}HCO_3$ (numiţi şi „bicarbonaţi")

Ionul CO_3^{2-} este incolor. Are tendinţa de a forma săruri greu solubile aproape cu toţi cationii. Numai carbonaţii metalelor alcaline (normali şi acizi) sînt solubili în apă, toţi ceilalţi sînt greu solubili. Este de remarcat că solubilitatea carbonaţilor acizi ai metalelor alcaline este mai mică decît a carbonaţilor normali.

Ionul CO_3^{2-} este, în accepţia teoriei protonice, o bază destul de tare:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + HO^-$$

iar ionul HCO_3^- se comportă ca o bază slabă:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + HO^-$$

(O soluţie 0,1 n. de $NaHCO_3$ are pH $\sim$ 8,4)

Ionul CO_3^{2-} nu manifestă o tendinţă accentuată de a forma combinaţii complexe. Formează complecşi cu U^{VI}, Be^{II}, Co^{III}, Th^{IV} etc. puţin stabili.

Reacţii pe cale uscată.

— Carbonaţii metalelor alcaline se topesc prin încălzire, fără a suferi vreo descompunere.

— Carbonaţii metalelor alcalino-pămîntoase şi ai altor metale se descompun prin încălzire în oxidul respectiv şi bioxid de carbon:

$$CaCO_3 \underset{900^\circ}{\rightleftharpoons} CaO + CO_2$$

Temperatura de descompunere este diferită, în funcţie de metalul respectiv.

Carbonatul de bariu nu se topeşte pe cărbune la suflător şi nici nu se descompune.

— Carbonaţii metalelor nobile şi seminobile se descompun prin încălzire, punînd metalul în libertate:

$$2\ Ag_2CO_3 \longrightarrow 2\ CO_2 + 4\ Ag + O_2$$

$$2\ HgCO_3 \longrightarrow 2\ Hg + 2\ CO_2 + O_2$$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de carbonat alcalin.

1. *Acizii minerali* (diluaţi şi concentraţi) deplasează acidul carbonic din carbonaţi, acesta descompunîndu-se imediat în bioxid de carbon şi apă:

$$CO_3^{2-} + 2\ H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Reacţia poate fi explicată astfel: ionul carbonat în soluţie apoasă suferă o hidroliză:

$$a)\quad CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + HO^-$$

$$b)\quad HCO_3^- + HO_2 \rightleftharpoons H_2CO_3 + HO^-$$

Prima reacţie (ecuaţia *a*) predomină, cea de a doua (ecuaţia *b*) avînd loc într-o măsură foarte mică (vezi legea acţiunii maselor).

La adăugarea unui acid, ionii H^+ ai acestuia şi ionii HO^- rezultaţi prin hidroliza ionului CO_3^{2-} se vor găsi într-o concentraţie mai mare decît permite produsul ionic al apei. De aceea, ionii H^+ şi HO^- se vor uni, formînd molecule practic nedisociate de apă. În felul acesta, echilibrul dat de ecuaţia *a* se deplasează spre dreapta şi, ca urmare, se produce reacţia a doua într-o măsură din ce în ce mai mare. După ce întreaga cantitate de CO_3^{2-} a fost transformată în HCO_3^-, la adăugarea unei noi cantităţi de acid începe să se formeze acidul carbonic (în realitate, formarea acidului carbonic începe înainte ca întreaga cantitate de CO_3^{2-} să fi fost transformată în HCO_3^-).

Dar acidul carbonic are o solubilitate mică în apă (un litru apă dizolvă la 0° şi sub presiune de o atmosferă 1 713 ml CO_2). La început, soluţia este nesaturată în CO_2; ea se saturează cu uşurinţă şi devine repede suprasaturată (sistem nestabil), eliminîndu-se surplusul. Totodată se produce şi descompunerea (vezi echilibrul dintre CO_2 dizolvat fizic şi chimic, 99% din CO_2 fiind dizolvat fizic), aceasta ca o consecinţă a acţiunii polarizante slabe a ionului carbonat asupra moleculelor de apă adiţionate la CO_2.

Scanned with OKEN Scanner

Reacția între carbonați și acizi se produce indiferent dacă sarea acidului carbonic este solubilă sau greu solubilă. Bioxidul de carbon deplasat poate fi prins într-o soluție de apă de barită, cînd se produce o tulbureală ($BaCO_3$):

$$CaCO_3 + 2\,H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O + Ca^{2+}$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Reacția se execută astfel: într-o eprubetă prevăzută cu un tub abductor se pun 1—2 g carbonat peste care se toarnă 2—3 ml acid diluat; gazul degajat se prinde într-o altă eprubetă ce conține apă de barită.

Reacția este împiedicată de SO_2 (din sulfiți și tiosulfați) care formează cu $Ba(OH)_2$ de asemenea un precipitat alb. În acest caz, se recomandă ca gazul să fie condus printr-un tub cu anhidridă cromică (CrO_3), care oxidează SO_2 la SO_3, reținînd totodată SO_3 (se poate adăuga CrO_3 chiar în soluția de carbonat).

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul CO_3^{2-} un precipitat alb de Ag_2CO_3:

$$CO_3^{2-} + 2\,Ag^+ = Ag_2CO_3$$

Precipitatul are uneori o nuanță gălbuie (se formează o cantitate mică de carbonat bazic).

Carbonatul de argint este solubil în acizi (HNO_3), amoniac, cianuri:

$$Ag_2CO_3 + 2\,H^+ = 2\,Ag^+ + CO_2 + H_2O$$

$$Ag_2CO_3 + 4NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2\,CO_3$$

Prin fierberea carbonatului de argint cu multă apă, are loc un fenomen de hidroliză; precipitatul se închide la culoare, datorită formării oxidului de argint:

$$Ag_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows Ag_2O + H_2CO_3\ (= CO_2 + H_2O)$$

Prin încălzire la o temperatură de circa 200°, carbonatul de argint se descompune termic cu formare de argint metalic:

$$2Ag_2CO_3 \longrightarrow 4Ag + 2\,CO_2 + O_2$$

3. *Clorura de bariu* formează cu ionul CO_3^{2-} un precipitat alb, microcristalin, de carbonat de bariu:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} = BaCO_3$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali și în acid acetic.

4. *Cationii* (în afară de cei ai metalelor alcaline) formează cu ionul CO_3^{2-} precipitate.

Aceste precipitate pot fi: carbonați normali (neutri), carbonați bazici sau hidroxizi.

Formează carbonați neutri (normali) cationii: Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ag^+, Hg_2^{2+}, Hg^{2+} etc.

Cationii ai căror carbonați au un produs de solubilitate apropiat de al hidroxizilor corespunzători formează carbonați bazici. De exemplu: Mg^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+} Ni^{2+}, Bi^{3+} etc.

Unii cationi ai căror hidroxizi sînt foarte slab bazici formează prin tratare cu o soluție de carbonat alcalin hidroxidul corespunzător. De exemplu: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} etc.

Scanned with OKEN Scanner

5. *Carbonaţii normali* (neutri) solubili se pot diferenţia de cei acizi prin reacţia soluţiei. Carbonaţii normali hidrolizează după ecuaţia:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + HO^-$$

şi soluţia lor are o reacţie puternic bazică; ea înroşeşte puternic fenolftaleina.

Carbonaţii acizi hidrolizează în soluţie apoasă după ecuaţia:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + HO^-$$

reacţia soluţiei fiind slab bazică. Astfel o soluţie normală de $NaHCO_3$ are pH = 8,46.

Faţă de fenolftaleină ei sînt neutri; deci nu o înroşesc sau o înroşesc foarte puţin (slab roz). Prin încălzire, soluţia devine puternic alcalină şi culoarea roză-slabă virează în roşie intensă.

ACIDUL SULFUROS H_2SO_3

Greutatea moleculară = 82,076.

Structura acidului: $H_2\left[\begin{matrix} O—S—O \\ \quad\downarrow \\ \quad O \end{matrix}\right]$

Acidul sulfuros nu se cunoaşte decît în soluţii apoase. Prin dizolvarea SO_2 în apă se stabilesc următoarele echilibre:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2\,H^+ + SO_3^{2-}$$

În soluţie de SO_2, cea mai mare parte de SO_2 este dizolvat fizic, numai o mică parte fiind legat sub formă de H_2SO_3 (de aceea soluţia miroase a SO_2). De altfel, căldura de hidratare a SO_2 este numai 0,7 Kcal pentru fiecare mol, între forma anhidră şi hidratată existînd raportul:

$$\frac{[SO_2]\cdot[H_2O]}{[H_2SO_3]} = 16$$

în condiţiile normale de temperatură şi presiune.

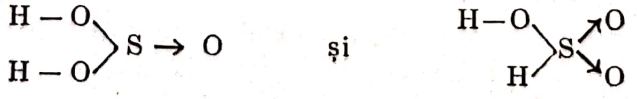
Prin încălzire, echilibrele de mai sus sînt deplasate spre stînga, SO_2 ieşind din sistem (se volatilizează).

Acidul sulfuros este un acid bibazic:

$$H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \qquad K_{a_1} = 1{,}72\cdot10^{-2}$$

$$HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 6{,}24\cdot10^{-8}$$

Pentru H_2SO_3 se consideră existenţa a două forme tautomere:



Prima corespunde probabil acidului şi majorităţii sărurilor normale, iar a doua multor derivaţi organici, sulfiţilor metalelor mai puţin active, precum şi sărurilor acide (E.N. Gurianova şi I.K. Sîrkin, 1949).

Scanned with OKEN Scanner

Ionul SO_3^{2-} este incolor, formînd săruri albe. Sulfiţii sînt în general greu solubili în apă. Sulfiţii alcalini, $CuSO_3$, $CdSO_3$, precum şi sulfiţii acizi sînt solubili. Sulfiţii greu solubili în apă se dizolvă uşor în acizi. Soluţiile sulfiţilor acizi (ale „bisulfiţilor") au reacţie slab acidă.

Ionul SO_3^{2-} formează combinaţii complexe cu o stabilitate relativ mică. De exemplu, complexul $[Ag(SO_3)_2]^{3-}$ se descompune la fierbere.

Acidul sulfuros se comportă fie ca reducător, fie ca oxidant în funcţie de aciditatea soluţiei şi de reactiv.

Faţă de cationi la forma de valenţă superioară (Cu^{2+}, Fe^{3+}, Sn^{4+}) şi în mediu slab acid, acidul sulfuros acţionează ca reducător. Faţă de aceiaşi cationi la forma de valenţă inferioară (Cu^{+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}) şi în mediu puternic acid, acidul sulfuros acţionează ca oxidant.

De asemenea, acidul sulfuros acţionează ca oxidant faţă de H_2S şi de NaH_2PO_2.

Acidul sulfuros se comportă ca reducător faţă de $KMnO_4$ şi $K_2Cr_2O_7$ în mediu acid, faţă de apa oxigenată, apa de brom, apa de iod, acidul azotic, acidul azotos (vezi reacţiile mai departe).

Oxigenul din aer oxidează sulfiţii la sulfaţi; de aceea, la dizolvarea în acid a unora dintre ei ($PbSO_3$, Hg_2SO_3, $BaSO_3$, $SrSO_3$, $CaSO_3$) rămîne întotdeauna un rezidiu de sulfat.

Soluţiile de sulfiţi se oxidează de asemenea la aer, formîndu-se sulfaţii respectivi.

IONUL SULFIT SO_3^{2-}

Reacţii pe cale uscată.

— Prin încălzirea sulfiţilor alcalini (la ~600°), în absenţa aerului, se formează sulfat şi sulfură printr-un fenomen de disproporţionare (deosebire de tiosulfaţi):

$$4\,Na_2SO_3 \longrightarrow 3\,Na_2SO_4 + Na_2S$$

— Sulfiţii celorlalte metale, prin încălzire în absenţa aerului, formează SO_2 şi oxidul metalului sau metalul respectiv :

$$BaSO_3 \longrightarrow BaO + SO_2$$

$$2Ag_2SO_3 \longrightarrow 4Ag + 2SO_2 + O_2$$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de sulfit alcalin.

1. *Acizii minerali tari* (de exemplu H_2SO_4) deplasează acidul sulfuros din sulfiţi; se degajă SO_2 care se recunoaşte după miros (de sulf ars):

$$SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2SO_3 \swarrow\searrow SO_2 + H_2O$$

Dacă se foloseşte H_2SO_4 concentrat, degajarea SO_2 are loc mai energic.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul SO_3^{2-} în soluţii neutre un precipitat alb, cristalin, de sulfit de argint:

$$SO_3^{2-} + 2Ag^+ = Ag_2SO_3$$

Sulfitul de argint este uşor solubil în acid azotic, greu solubil în acid acetic:

$$Ag_2SO_3 + 2H^+ \longrightarrow SO_2 + H_2O + 2Ag^+$$

Scanned with OKEN Scanner

Este solubil și în exces de sulfit alcalin, precum și în amoniac, cu formare de combinații complexe:

$$Ag_2SO_3 + 3SO_3^{2-} = 2\ [Ag(SO_3)_2]^{3-}$$

$$Ag_2SO_3 + 4NH_3 = 2\ [Ag(NH_3)_2]^{+} + SO_3^{2-}$$

Sulfitul de argint, ca și complexul disulfitodiargentic nu sînt stabili la cald; ei se descompun la fierbere cu separare de argint metalic:

$$2Ag_2SO_3 \longrightarrow 2Ag + Ag_2SO_4 + SO_2$$

$$2Na_3[Ag(SO_3)_2] \longrightarrow 2Ag + Na_2SO_4 + SO_2 + 2Na_2SO_3$$

3. *Clorura de bariu* formează cu ionul SO_3^{2-}, în soluție neutră, un precipitat alb de sulfit de bariu:

$$SO_3^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_3$$

Se formează și o cantitate mică de $BaSO_4$, deoarece sulfiții conțin totdeauna mici cantități de sulfați, ca urmare a oxidării lor cu oxigenul din aer.

Sulfitul de bariu este solubil în acizi diluați (HNO_3, HCl):

$$BaSO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ba^{2+} + SO_2 + H_2O$$

dar dizolvarea lui este incompletă din cauza sulfatului de bariu format.

Sulfitul de bariu este greu solubil în acid sulfuros (deosebire de $CaSO_3$, ușor solubil).

4. *Azotatul de plumb* formează cu ionul SO_3^{2-} un precipitat alb de sulfit de plumb:

$$SO_3^{2-} + Pb^{2+} = PbSO_3$$

Precipitatul este solubil în acid azotic:

$$PbSO_3 + 2H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + SO_2 + H_2O$$

5. *Nitroprusiatul de sodiu*, în prezența $ZnSO_4$, formează cu ionul SO_3^{2-} o colorație roz-roșie.

Reacția se execută astfel: la un amestec format din volume egale de $ZnSO_4$ (soluție 20%) și acetat de sodiu (soluție saturată) se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de sulfit alcalin și cîteva picături dintr-o soluție 5% de nitroprusiat de sodiu; apare colorația roșie-intensă. Prin adăugarea de $K_4[Fe(CN)_6]$ se formează un precipitat roșu, reacția devenind mai sensibilă (deosebire de $S_2O_3^{2-}$).

6. *Reacții de oxido-reducere*

A) *Ionul SO_3^{2-} se comportă ca reducător față de oxidanții energici*, care transformă ionul SO_3^{2-} în ion SO_4^{2-}:

$$2H_2SO_3 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2SO_4$$

De exemplu, halogenii (Cl_2, Br_2, J_2) produc această transformare, soluția devenind acidă prin formarea hidracidului respectiv (deosebire de tiosulfați):

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2HJ$$

Clorura mercurică este redusă de H_2SO_3 (mai ușor la cald), cu formar unui precipitat alb de clorură mercuroasă:

$$2\ HgCl_2 + H_2SO_3 + H_2O = Hg_2Cl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$$

Reducerea poate merge pînă la mercur metalic:

$$Hg_2Cl_2 + H_2SO_3 + H_2O = 2Hg + H_2SO_4 + 2HCl$$

De asemenea, $KMnO_4$, H_2O_2, Fe^{3+}, Cu^{2+}, $K_2Cr_2O_7$, HNO_2 etc. oxidează ionul SO_3^{2-} (respectiv SO_2) la SO_4^{2-} (H_2SO_4).

De exemplu:

$$5\ H_2SO_3 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 5\ H_2SO_4 + 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$$

$$H_2SO_3 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_3 + 2CuCl_2 + H_2O = 2CuCl + H_2SO_4 + 2HCl$$

$$3\ H_2SO_3 + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$SO_2 + 2\ HNO_2 = H_2SO_4 + 2NO$$

Acidul sulfuros reduce HJO_3 (iodat alcalin în mediu acid). La început, acidul sulfuros reduce ionul JO_3^- la HJ, după ecuația:

$$3H_2SO_3 + HJO_3 = 3H_2SO_4 + HJ$$

Acidul iodhidric rezultat intră în reacție cu HJO_3, formînd iod elementar:

$$HJO_3 + 5HJ = 3J_2 + 3H_2O$$

Alături de această reacție are loc și reacția:

$$J_2 + H_2SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

Această din urmă reacție decurgînd cu o viteză mai mare, iodul liber nu apare în soluție decît în momentul cînd întreaga cantitate de acid sulfuros a fost oxidată (reacție autocatalizată și înlănțuită).

Pentru a pune în evidență iodul elementar, reacția se execută în prezența amidonului; apare o coloratie albastră.

B. *Ionul* SO_3^{2-} *se comportă ca oxidant față de reducători energici.* Astfel oxidează hipofosfiții alcalini la fosfați, acidul sulfuros reducîndu-se la sulf elementar:

$$H_2SO_3 + HPO_2H_2 = S + H_3PO_4 + H_2O$$

Reacția se execută în mediu puternic acid (HCl) pe baia de apă la fierbere.

— Acidul sulfuros oxidează Sn^{II}, în mediu puternic acid (HCl), la Sn^{IV}, el reducîndu-se la H_2S:

$$SnCl_2 + 2HCl = H_2[SnCl_4]$$

$$H_2SO_3 + 3H_2[SnCl_4] + 6HCl = 3H_2\ [SnC_6] + H_2S + H_2O$$

Hidrogenul sulfurat astfel format precipită sulfura stanică galbenă:

$$2H_2S + H_2[SnCl_6] = SnS_2 + 6HCl$$

8. *Fucsina* este decolorată de sulfiți, la pH $\sim$ 7.

Reacția se execută astfel: la o picătură de soluție de sulfit se adaugă 4 picături de soluție tampon (preparată dintr-un gram KH_2PO_4 și 10 g. K_2HPO_4 la 100 ml) și o picătură soluție de fucsină.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfurile dau aceeaşi reacţie. De aceea, ele trebuie separate în prealabil prin tratare cu acetat de cadmiu.

Verdele de malachit reacţionează cu sulfiţii în mod asemănător cu fucsina.

ACIDUL BORIC H_3BO_3

Greutatea moleculară = 61,844.

Structura acidului $HO-B\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$

Acidul ortoboric este un corp cristalizat, de culoare albă, destul de solubil în apă la temperatura obişnuită (~ 0,9 moli la litru), mult mai solubil la 100° (~ 6 moli la litru).

Este antrenat uşor de vaporii de apă.

Existenţa legăturilor de hidrogen în cristalele de acid boric determină forma acestora.

Acidul boric este un acid foarte slab:

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^- \qquad K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-10}$$

$$H_2BO_3^- \rightleftarrows H^+ + HBO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 2 \cdot 10^{-13}$$

$$HBO_3^{2-} \rightleftarrows H^+ + BO_3^{3-} \qquad K_{a_3} = 2 \cdot 10^{-14}$$

Prin încălzire pierde apă trecînd în acid metaboric, acid tetraboric şi apoi în anhidrida borică (sub forma unei mase sticloase):

$$4H_3BO_3 \xrightarrow{-4H_2O} 4HBO_2 \xrightarrow{-H_2O} H_2B_4O_7 \xrightarrow{-H_2O} 2B_2O_3$$

Acidul tetraboric este un acid ceva mai tare decît H_3BO_3:

$$H_2B_4O_7 \rightleftarrows H^+ + HB_4O_7^- \qquad K_{a_1} = 10^{-4}$$

$$HB_4O_7 \rightleftarrows H^+ + B_4O_7^{2-} \qquad K_{a_2} = 10^{-9}$$

Acidului tetraboric i se atribuie următoarele formule de constituţie:

$$O=B-O-\underset{\underset{OH}{|}}{B}-O-\underset{\underset{OH}{|}}{B}-O-B=O$$

în soluţie existînd echilibrul:

$$O=B-O-\underset{\underset{OH}{|}}{B}-O-\underset{\underset{OH}{|}}{B}-O-B=O \rightleftarrows 2H^+ + \left[\begin{matrix} O & & O \\ & B & B \\ O & O & O \\ & B & B \\ O & & O \end{matrix}\right]^{2-}$$

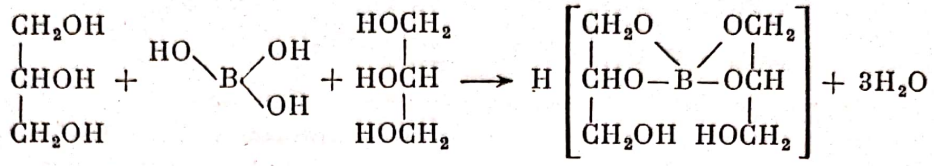
sau:

$$HO-B\begin{matrix}O\\O\end{matrix}B-O-B\begin{matrix}O\\O\end{matrix}B-OH \text{ (B. V. Nekrasov)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cu polialcoolii, acidul boric formează acizi complecși mult mai tari decît el.

De exemplu, cu glicerina formează acidul gliceroboric:



acid gliceroboric $K_a = 3 \cdot 10^{-7}$

Acidul manitoboric este și mai tare ($K_a = 10^{-4}$).

Acidul boric formează și heteropoliacizi; de exemplu $Hg[B(W_2O_7)_6]$

Săruri ale acidului ortoboric nu au putut fi izolate. Se cunosc săruri ale acidului metaboric și tetraboric. Sărurile alcaline ale acestor doi acizi sînt solubile în apă.

REACȚIILE IONILOR BORAT

Reacții pe cale uscată.

— Boraţii alcalini încălziți în bucla unui fir de platină se umflă, pierd apă și se transformă într-o masă sticloasă transparentă, de anhidridă borică: „perla de borax". Aceasta are proprietatea de a dizolva oxizi metalici, formînd colorații caracteristice pentru unele metale.

De exemplu:

$$Na_2B_4O_7 + CuSO_4 = \underbrace{Cu(BO_2)_2 + 2\,NaBO_2}_{\text{colorație albastră}} + SO_3$$

Dacă această perlă se încălzește în flacăra reducătoare a unui bec de gaz, sarea de cupru este redusă la sare cuproasă (incoloră) sau la cupru metalic (roșu):

$$2\,Cu(BO_2)_2 + 2\,NaBO_2 + C = CO + Na_2B_4O_7 + 2\,CuBO_2$$

$$2\,Cu(BO_2)_2 + 4\,NaBO_2 + C = CO_2 + 2\,Na_2B_4O_7 + 2\,Cu$$

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de tetraborat de sodiu.

1. *Acizii diluați* deplasează acidul boric din boraţi:

$$B_4O_7^{2-} + 2\,H^+ + 5\,H_2O = 4\,H_3BO_3$$

Acidul boric astfel deplasat colorează în verde flacăra incoloră a unui bec de gaz.

Reacția se execută astfel: se ia cu un fir de platină o probă de borat, se umezește cu H_2SO_4 concentrat și se aduce în flacăra oxidantă a unui bec de gaz; apare coloraţia verde caracteristică.

Dacă proba conține un silicat, reacția se execută în prezența fluorurii de potasiu și sulfatului acid de potasiu.

În aceste condiții, boratul este transformat în fluorură de bor BF_3 volatilă, care colorează flacăra în verde.

2. *Acidul sulfuric concentrat + alcool.* Se pune boratul într-o capsulă, se adaugă circa 1 ml H_2SO_4 concentrat și apoi 2—3 ml alcool (se poate folosi CH_3OH sau C_2H_5OH, glicerină etc., primul ducînd la un produs mai

Scanned with OKEN Scanner

volatil). Lichidul obținut se amestecă și se aprinde; el arde cu o flacără verde caracteristică (sărurile de cupru dau aceeași coloraţie şi trebuie îndepărtate în prealabil).

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O = 4H_3BO_3 + Na_2SO_4$$

$$H_3BO_3 + 3CH_3OH = BO_3(CH_3)_3 + 3H_2O$$

Culoarea verde se datorează esterului volatil format.

3. *Azotatul de argint* formează în soluţia apoasă a unui borat în concentraţie de aproximativ 5%, la rece, un precipitat de metaborat de argint:

$$B_4O_7^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O = 2AgBO_2 + 2H_3BO_3$$

Se formează întotdeauna şi o cantitate mică de Ag_2O, care explică culoarea gălbuie a precipitatului (metaboratul de argint este alb).

Metaboratul de argint este solubil în acid azotic şi amoniac.

Dacă precipitarea are loc în soluţie foarte diluată şi la cald, metaboratul hidrolizează, rezultînd oxidul de argint de culoare brună-neagră:

$$2AgBO_2 + 3H_2O = Ag_2O + 2H_3BO_3$$

4. *Clorura de bariu* formează cu boraţii alcalini un precipitat alb de metaborat de bariu:

$$B_4O_7^{2-} + Ba^{2+} + 3H_2O = Ba(BO_2)_2 + 2\,H_3BO_3$$

Unii autori consideră că se obţine întotdeauna un amestec de tetraborat şi metaborat.

Precipitatul este solubil în acizi minerali, în clorură de amoniu, precum şi în exces de reactiv.

Dizolvarea în NH_4Cl şi în $BaCl_2$ se datoreşte probabil formării de săruri complexe.

5. *Acetatul de plumb* formează cu boraţii alcalini un precipitat alb de metaborat de plumb:

$$B_4O_7^{2-} + Pb^{2+} + 3H_2O = Pb(BO_2)_2 + 2H_3BO_3$$

6. *Clorura mercurică*. Metaboraţii în soluţie precipită ionul Hg^{2+} sub formă de HgO:

$$NaBO_2 + 2H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + NaOH$$

$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO + 2NaCl + H_2O$$

sau:

$$2NaBO_2 + HgCl_2 + 3H_2O = 2H_3BO_3 + HgO + 2NaCl$$

7. *Curcuma*. Hîrtia de curcuma se introduce în soluţia unui borat alcalin, acidulată cu acid (HCl), apoi se usucă în etuvă la 100°; apare o coloraţie roşie-brună. Dacă apoi se umezeşte hîrtia cu o soluţie de hidroxid alcalin sau de amoniu, ea se colorează în albastru-negru sau albastru cenuşiu (dacă H_3BO_3 este în cantitate mică).

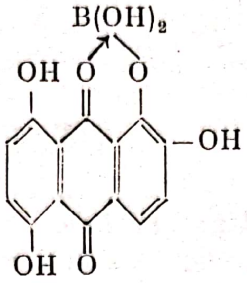
Reacţia este împiedicată de ionul Fe^{3+}. Coloraţia roşie, datorită acestui ion, nu se modifică însă sub acţiunea hidroxidului alcalin sau de amoniu.

8. *Fluorurile alcaline* formează cu acidul boric un complex tetrafluoroboric, soluţia devenind alcalină:

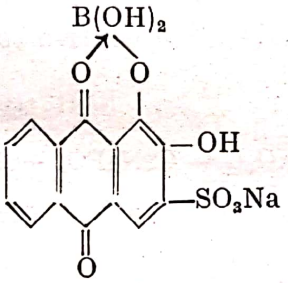
$$H_3BO_3 + 4KF = K[BF_4] + 3KOH$$

Scanned with OKEN Scanner

9. *Chinalizarina* formează cu soluțiile de borați alcalini puternic acidulate cu H_2SO_4, la o temperatură mai ridicată de 20° (ușoară încălzire) o coloraţie albastră. Se formează un complex intern:



În mod asemănător reacţionează şi roşu de alizarină:



10. *Albastrul de bromtimol*[1] în soluție apoasă de manitol 50% formează cu boraţii o coloraţie albastră.

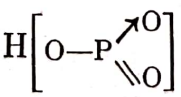
Reacţia este foarte sensibilă (1 : 30.000.000).

11. *Acidul p. nitrobenzen-azocromatropic*[2] în soluţie sulfurică formează cu boraţii o coloraţie albastră-violetă→verde-albăstruie.

Sensibilitatea reacţiei 1 : 500.000. Reacţia este împiedicată de ionul F^-.

ACIDUL METAFOSFORIC HPO_3

Greutatea moleculară = 79,983.

Structura acidului: 

Acidul metafosforic este un polimer de forma $(HPO_3)_x$ (x poate avea valoarea 2 pînă la 6). Cu cît x este mai mare, compoziţia procentuală a substanţei se apropie mai mult de formula empirică HPO_3.

El se prezintă sub forma unei mase sticloase, incolore, care se topeşte la 40°. Este foarte delicvescent. Se dizolvă în apă cu încetul, trecînd în H_3PO_4. Prin hidratare se produce totodată şi depolimerizarea, care este accelerată în prezenţa acizilor tari.

---

[1] Hahn F.— Oxidanţi. *Compt. rend.*, 1933, nr. 197, p. 762.
[2] Komarovsky Al. şi Poluektov N. S. — *Mikrochemie*, 1934, nr. 14, p. 317.

Scanned with OKEN Scanner

Este un acid monobazic de tărie mijlocie.

Sărurile lui sînt în general greu solubile în apă. Sînt solubili metafosfaţii alcalini şi de magneziu. S-au obţinut şi săruri ale formelor polimere (de exemplu $Na_3P_3O_9$).

REACŢIILE METAFOSFAŢILOR

Reacţii pe cale uscată.

— Metafosfaţii alcalini în stare topită se prezintă sub forma unei mase sticloase. Încălziţi cu oxizii diferitelor metale formează ortofosfaţii respectivi, coloraţi caracteristic: „perlele de fosfor".

În mod obişnuit, pentru prepararea unei perle se porneşte de la fosfatul secundar de sodiu şi amoniu („sarea de fosfor"), care prin încălzire se transformă într-o masă sticloasă de metafostat de sodiu:

$$NaNH_4HPO_4 \rightleftarrows NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

Prin încălzire cu o cantitate mică dintr-o sare a unui metal greu, metafosfatul formează perla.

De exemplu:

$$NaPO_3 + (CuNO_3)_2 = CuNaPO_4 + 2NO_2 + 1/2\,O_2$$

— Prin topire cu carbonaţii alcalini, metafosfaţii se transformă în ortofosfaţi:

$$NaPO_3 + Na_2CO_3 = Na_3PO_4 + CO_2$$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de metafosfat de sodiu preparată proaspăt.

1. *Acidul sulfuric* deplasează acidul metafosforic din sărurile lui şi acesta se transformă în acid ortofosforic (transformarea este accelerată prin încălzire):

$$PO_3^- + H^+ + H_2O = H_3PO_4$$

2. *Azotatul de argint* formează cu metafosfaţii un precipitat alb de metafosfat de argint:

$$PO_3^- + Ag^+ = AgPO_3$$

Precipitatul este solubil în acid azotic, amoniac şi ceilalţi dizolvanţi ai sărurilor de argint.

3. *Clorura de bariu* formează cu metafosfaţii un precipitat alb, voluminos, de metafosfat de bariu:

$$2PO_3^- + Ba^{2+} = Ba(PO_3)_2$$

Precipitatul este solubil în exces de reactiv (formarea probabilă a polimetafosfaţilor dubli de bariu şi sodiu).

4. *Sărurile de cupru bivalent* precipită metafosfatul de cupru de culoare albă-verzuie:

$$2PO_3^- + Cu^{2+} = Cu(PO_3)_2$$

Precipitatul este puţin solubil în apă, uşor solubil în acid azotic, şi în exces de reactiv. Precipitatul se dizolvă în acid acetic la rece, foarte puţin la cald.

Scanned with OKEN Scanner

5. *Soluțiile de matafosfați* alcalini, acidulate cu acid acetic, coagulează albușul de ou, care este o substanță macromoleculară, o proteină (deosebire de acidul ortofosforic și pirofosforic).

Numai acidul metafosforic liber dă această reacție.

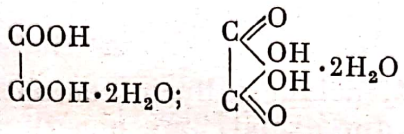
6. *Molibdatul de amoniu* formează cu metafosfații, *numai la cald și în soluție acidă*, un precipitat galben de fosfomolibdat de amoniu.

În această reacție are loc întîi transformarea acidului metafosforic în acid ortofosforic, care intră apoi în reacție cu molibdatul de amoniu (vezi reacția la H_3PO_4).

ACIDUL OXALIC

Greutatea moleculară = 126,068.

Structura acidului:

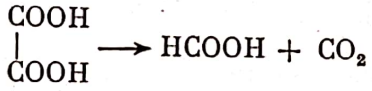


Acidul oxalic este o substanță cristalizată cu 2 molecule de apă, solubilă în apă.

Apa de cristalizare poate fi îndepărtată prin încălzire la 105°—110°.

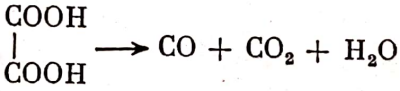
În acidul oxalic dihidratat, moleculele de apă sînt intercalate între grupele carboxilice și legate de acestea prin legături de hidrogen.

Încălzit cu atenție la temperaturi inferioare punctului său de topire (p.t. = 189°,5), acidul oxalic sublimează. Încălzit repede, la temperaturi mai înalte, el se descompune după schema:



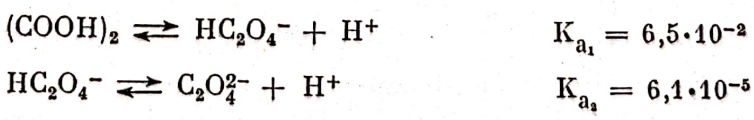
Alături de acești produși se formează și CO și H_2O, prin descompunerea HCOOH.

Cu acid sulfuric concentrat, acidul oxalic se descompune după schema:



Și aci se formează desigur intermediar acid formic, care se descompune apoi în modul cunoscut.

Acidul oxalic este un acid bibazic:



$$(COOH)_2 \rightleftarrows HC_2O_4^- + H^+ \qquad K_{a_1} = 6{,}5 \cdot 10^{-2}$$

$$HC_2O_4^- \rightleftarrows C_2O_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a_2} = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$$

Sărurile acidului oxalic (oxalații) sînt în general greu solubile în apă (sînt solubili oxalații alcalini).

Ionul $C_2O_4^-$, incolor, formează săruri albe. El are tendința de a forma complecși cu numeroși ioni: Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Zn^{2+} etc., unii dintre ei fiind destul de stabili.

Scanned with OKEN Scanner

Acidul oxalic este un reducător:

$$H_2C_2O_4 - 2e \rightleftarrows 2CO_2 + 2H^+ \qquad E_0 = -0{,}49 \text{ v.}$$

Reacţiile la care ia parte acidul oxalic ca agent reducător sînt lente. Ele nu au loc decît cu oxidanţi cu potenţialul normal mai mare de 1,2 v., la pH $\sim$ 0 şi la cald.

IONUL $(C_2O_4)^{2-}$

Reaţii pe cale uscată

— Oxalaţii se descompun prin încălzire, formînd carbonatul şi apoi oxidul sau separînd metalul respectiv, după cum reacţia se execută cu oxalaţi alcalini, alcalino-pămîntoşi sau ai metalelor nobile.

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de oxalat de amoniu.

1. *Acizii minerali* diluaţi deplasează acidul oxalic din sărurile lui:

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ COO \end{pmatrix}^{2-} + 2H^+ = \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

După cum s-a arătat, acidul sulfuric concentrat şi la cald, după ce deplasează acidul oxalic din oxalaţi, are o acţiune deshidratantă asupra acidului oxalic.

2. *Azotatul de argint* formează cu oxalaţii un precipitat alb de oxalat de argint:

$$(COO)_2^{2-} + 2Ag^+ = (COOAg)_2$$

Precipitatul este solubil în acid azotic şi în amoniac.

3. *Clorura de bariu* formează cu oxalaţii alcalini sau de amoniu un precipitat alb de oxalat de bariu:

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ COO \end{pmatrix}^{2-} + Ba^{2+} = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ba$$

Precipitatul este solubil la încălzire în acid oxalic şi în acid acetic.

4. *Clorura de calciu* formează cu oxalaţii alcalini sau de amoniu un precipitat alb de oxalat de calciu:

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ COO \end{pmatrix}^{2-} + Ca^{2+} \longrightarrow \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Ca$$

Precipitatul este practic insolubil în acid acetic, acid oxalic, exces de reactiv, amoniac. Este însă uşor solubil în acizi minerali (HCl, HNO_3).

5. *Acetatul de plumb* formează cu oxalaţii alcalini sau de amoniu un precipitat alb de oxalat de plumb:

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ COO \end{pmatrix}^{2-} + Pb^{2+} = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Pb$$

Precipitatul este solubil în acid azotic.

6. *Azotatul mercuros* formează cu oxalaţii solubili un precipitat alb cristalin de oxalat mercuros:

$$\begin{pmatrix} COO \\ | \\ COO \end{pmatrix}^{2-} + Hg_2^{2+} = \begin{matrix} COO-Hg \\ | \quad\quad | \\ COO-Hg \end{matrix}$$

Precipitatul este practic insolubil în acid azotic diluat.

Scanned with OKEN Scanner

7. *Sulfatul de mangan* în prezența $K_2Cr_2O_7$ sau a NaOCl[1], în mediu acidulat cu acid acetic, dă cu oxalații o colorație roșie, datorită formării unui complex:

$$2Mn^{2+} + O + 2H^+ = 2Mn^{3+} + H_2O$$

$$Mn^{3+} + 2(COOH)_2 = H\left[Mn\left(\begin{matrix}COO\\|\\COO\end{matrix}\right)_2\right] + 3H^+$$

8. *Periodatul de potasiu*[2] reacționează cu oxalații în mediu de acid sulfuric depunînd iod, la ușoară încălzire (amestecul se colorează în brun). Prin această reacție, acidul oxalic se deosebește de acizii malonic, tartric, citric.

9. *Metavanadul de amoniu* (0,5% în apă) în prezența apei oxigenate formează cu oxalații o colorație roșie.

Împiedică reacția numeroși reducători, acizii tartric, citric, malonic.

10. *Rezorcinolul*[3] formează cu oxalații solubili, în mediu de acid sulfuric, la o ușoară încălzire, o colorație albastră.

11. *Difenilamina* solidă în amestec cu un oxalat, la încălzire peste 100° și adăugare de alcool, dă o colorație albastră.

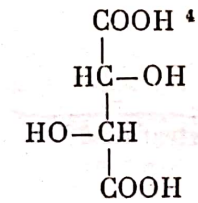
12. *Caracterul reducător* al acidului oxalic se pune în evidență cu permanganat de potasiu, în mediu de acid sulfuric:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ = 2Mn^{2+} + 10\,CO_2 + 8H_2O$$

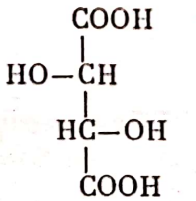
ACIDUL TARTRIC (acidul dihidroxisuccinic)

Greutatea moleculară = 150,088.

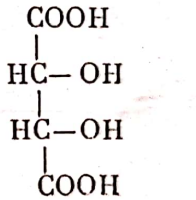
Structura acidului:



acid (+) tartric



acid (—) tartric



acid mezotartric

Acidul tartric există în 4 modificații stereoizomere: doi antipozi optici (+ și —), acidul racemic și acidul mezotartric (inactiv prin compensație intramoleculară), dar însușirile lor chimice sînt identice pentru că se datoresc ionului tartrat:

$$\left(\begin{matrix}COO\\|\\(CHOH)_2\\|\\COO\end{matrix}\right)^{2-}$$

---

[1] Caron H. și Raquet D. — *Repert. pharm.*, 1919, nr. 30, p. 129.
[2] Rosenthaler L. — *Z. anal. Chem.* — 1922, nr. 61, p. 219.
[3] Chernow L. H. — *J. Amer. Chem.*, 1920, nr. 42, p. 1784.
[4] Astăzi substanțele dextrogire se notează cu semnul (+), iar cele levogire cu semnul (—).

Scanned with OKEN Scanner

Acidul (+) tartric cristalizează sub formă de prisme mari monoclinice, foarte ușor solubile în apă, alcool, insolubil în eter. Rotația specifică a acidului (+) tartric este $[\alpha]_D^{20°} = +12°$ în soluție 20%; ea scade pînă la zero, cînd se mărește concentrația și are valori negative la concentrații mai mari (în soluții apoase).

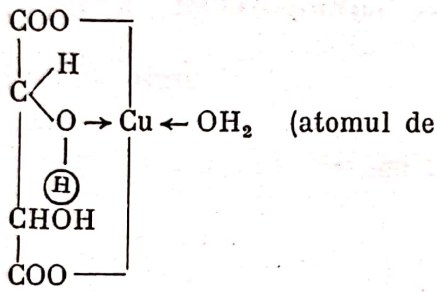
Acidul tartric suferă transformări sub influența căldurii (racemizare, precum și degradări).

Acidul tartric este un acid bibazic:

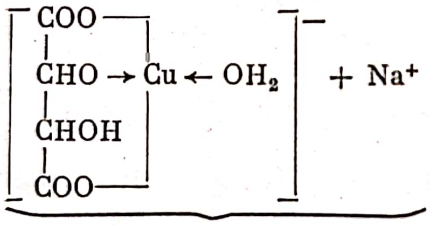
$$\left.\begin{aligned} K_1 &= 1{,}04 \cdot 10^{-3} \\ K_2 &= 4{,}55 \cdot 10^{-5} \end{aligned}\right\} \text{pentru acidul (+) tartric.}$$

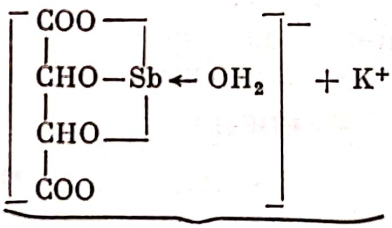
$$\left.\begin{aligned} K_1 &= 6{,}0 \cdot 10^{-4} \\ K_2 &= 1{,}53 \cdot 10^{-5} \end{aligned}\right\} \text{pentru acidul mezotartric.}$$

Ionul tartrat formează numeroși complecși cu cationii metalelor grele (de exemplu, cu ionii Cu^{2+}, Sb^{3+}) a căror structură probabilă este:



(atomul de hidrogen încercuit se poate ioniza)





emeticul (tartratul de potasiu și antimonil)

Sărurile alcaline ale acidului tartric sînt solubile în apă.

IONUL $C_4H_4O_6^{2-}$

Reacții pe cale uscată

— Prin încălzire la 170°, acidul tartric se topește. Încălzit la o temperatură mai ridicată, se descompune (degajare de vapori cu miros empireumatic) și lasă un rezidiu de cărbune. Tartrații alcalini lasă un rezidiu de cărbune și carbonați alcalini, iar cel de amoniu numai de cărbune.

Tartrații metalelor grele, ai căror oxizi sînt reduși de cărbune, lasă un rezidiu de cărbune și metal (de exemplu tartrații de argint, plumb, fier etc.).

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de tartrat alcalin.

1. *Acidul sulfuric* concentrat deplasează la cald acidul tartric, pe care apoi îl descompune; are loc un fenomen de oxido-reducere, însoțit de o deshidratare (se degajă SO_2 și rămîne un rezidiu de cărbune).

Scanned with OKEN Scanner

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul tartrat, în mediu neutru, un precipitat alb de tartrat de argint:

$$C_4H_4O_6^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow C_4H_4O_6Ag_2$$

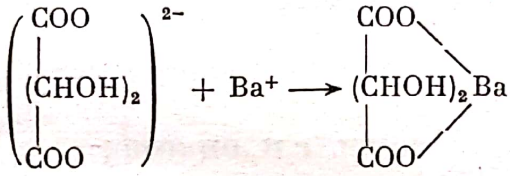
Precipitatul este solubil în acid azotic și amoniac, precum și în exces de tartrat alcalin.

Prin încălzirea soluției amoniacale la 60°—70°, se separă argint metalic, care se depune pe pereții vasului sub forma unei oglinzi.

Reacția se execută astfel: soluția de tartrat se tratează cu azotat de argint, pînă cînd nu se mai formează un precipitat, apoi se adaugă amoniac pînă la dizolvarea completă a precipitatului, după care se încălzește la 60°—70° pe baia de apă; se depune oglinda de argint.

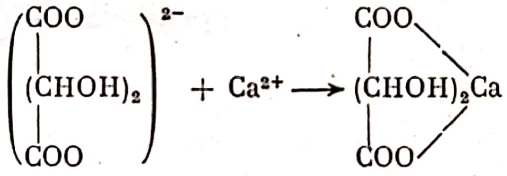
Printre produșii rezultați a fost identificat acidul oxalic.

3. *Clorura de bariu* formează cu ionul tartrat un precipitat alb de tartrat de bariu:



Precipitatul este solubil în acizi minerali.

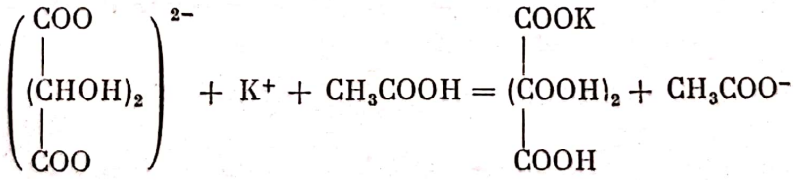
4. *Clorura de calciu* formează cu ionul tartrat un precipitat alb care se dizolvă atîta timp cît există exces de ion tartrat. În prezența unui exces de $CaCl_2$, precipitatul nu se mai dizolvă, devenind cristalin după cîtva timp.



Tartratul de calciu este solubil în acid acetic (deosebire de oxalat) și în hidroxizi alcalini (se formează un complex).

Prezența NH_4Cl întîrzie formarea tartratului de calciu, dar nu o împiedică (deosebire de citrat).

5. *Clorura de potasiu*, în soluții acidulate cu acid acetic, formează cu ionul tartrat un precipitat alb, microcristalin, de tartrat acid de potasiu:



Cînd reacția se execută cu acidul tartric, se adaugă acetat de sodiu (tampon).

6. *Acidul galic*[1] formează cu ionul tartrat, la ușoară încălzire, o colorație albastră-verzuie.

Reacția nu este împiedicată de prezența acidului formic și a acidului acetic.

---

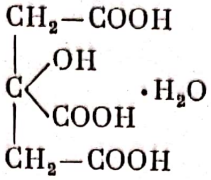
[1] Eegriwe E. — *Z. anal. Chem.*, 1932, nr. 89, p. 121.

Scanned with OKEN Scanner

ACIDUL CITRIC (acidul hidroxitricarbalilic)

Greutatea moleculară = 210,14.

Formula de structură a acidului:



Acidul citric cristalizează cu o moleculă de apă.

Se prezintă sub formă de cristale mari, transparente, ușor solubile în apă.

Este un acid tribazic ($K_1 = 8{,}7 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-5}$; $K_3 = 4 \cdot 10^{-6}$).

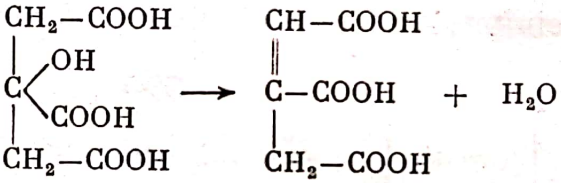
Citrații alcalini sînt ușor solubili în apă. Cei ai metalelor grele sînt greu solubili în apă.

Ionul citrat formează numeroși complecși destul de stabili.

IONUL $C_3H_4(OH)(COO)_3^{3-}$

Reacții pe cale uscată

— Prin încălzire la ~ 175°, pierde o moleculă de apă și trece în acid aconitic:

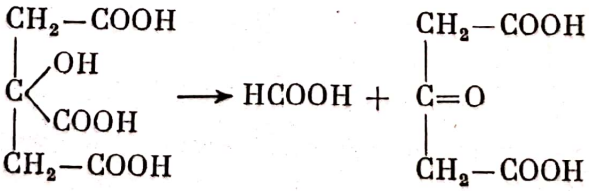


— Prin încălzire la o temperatură mai ridicată, se decompune cu separare de cărbune și degajare de vapori cu miros empireumatic.

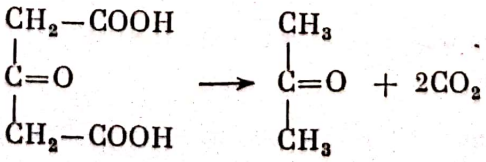
La calcinarea citraților alcalini, rămîne un rezidiu de cărbune și carbonați alcalini. Citrații metalelor grele, ai căror oxizi sînt reduși de cărbune, lasă un rezidiu de cărbune și metal.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de citrat alcalin.

1. *Acidul sulfuric concentrat* deplasează acidul citric din citrați, pe care îl descompune apoi, cu eliminarea unei molecule de acid formic (care se descompune în CO și H_2O) și cu formarea de acid acetondicarboxilic (reacție caracteristică pentru α—hidroxi—acizi).

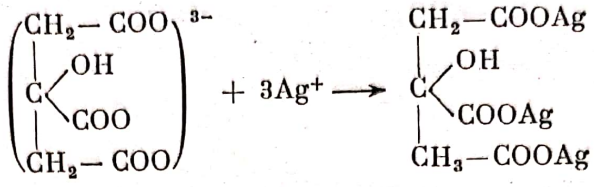


Acidul acetondicarboxilic se descompune la rîndul lui în CO_2 și acetonă:



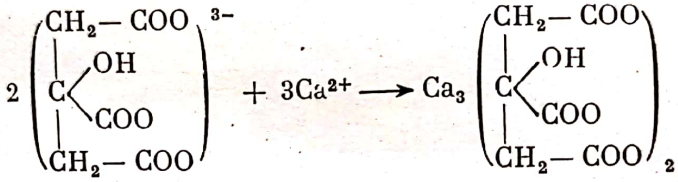
Totodată, acidul sulfuric concentrat carbonizează o parte din acidul citric, el fiind redus de către cărbune la SO_2.

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul citrat, în soluții neutre, un precipitat alb floconos de citrat triargentic:



Precipitatul este solubil în acid azotic și în amoniac. Prin fierberea soluțiilor amoniacale de citrat de argint, se depune după cîtva timp o oglindă de argint.

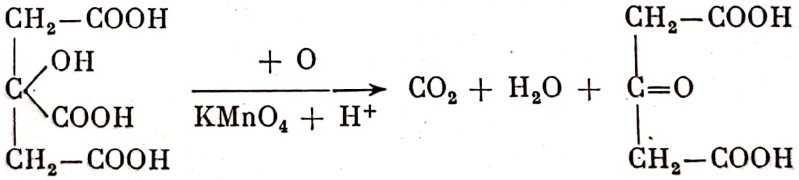
3. *Clorura de calciu* formează cu ionul citrat, în prezența hidroxidului de sodiu, un precipitat alb floconos de citrat tricalcic:

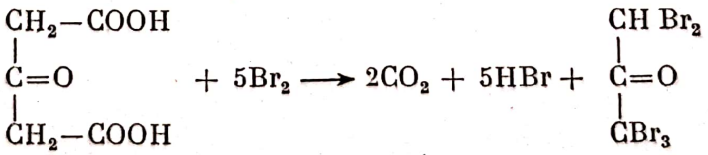


Citratul tricalcic se dizolvă în clorură de amoniu și, dacă soluția astfel obținută se aduce la fierbere, se separă citratul tricalcic sub formă cristalină. Citratul tricalcic este solubil la rece și insolubil la cald.

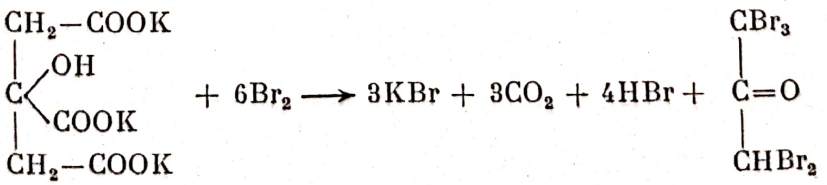
Clorura de bariu se comportă față de ionul citrat la fel ca și clorura de calciu.

4. *Reacția Stahre.* Soluția unui citrat alcalin, slab acidulată cu acid sulfuric sau acid azotic, se tratează cu 3—5 picături de $KMnO_4$ (soluție 0,1 n) și se încălzește la 30°—40°; are loc un fenomen redox, cu depunere de MnO_2. Se adaugă 1—2 picături oxalat de amoniu și 1 ml H_2SO_4 10%, apoi cîteva picături apă de brom; se formează pentabromacetonă, precipitat alb cristalin[1]



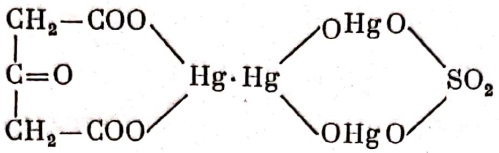


sau:



[1] Încălzirea soluției de citrat cu $KMnO_4$ nu trebuie să depășească 40° deoarece acidul aceton-dicarboxilic, care ia naștere se decarboxilează trecînd în acetonă, care nu reacționează cu bromul.

5. *Sulfatul mercuric* în mediu de H_2SO_4 concentrat (R.Deniges)[1] formează cu ionul citrat, în prezența $KMnO_4$ (2—3 picături) la fierbere, un precipitat alb cristalin, a cărui compoziție probabilă este:



Precipitatul se filtrează, se dizolvă într-o soluție concentrată de NaCl și se adaugă 2—3 picături $FeCl_3$; apare o colorație caracteristică, roșie.

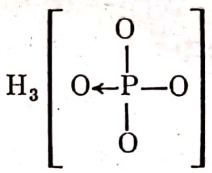
[1] Reactivul se prepară dizolvînd 5 g HgO în 20 ml H_2SO_4 concentrat și completînd cu apă distilată la 120 ml.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA a IV-a DE ANIONI

ACIDUL ORTOFOSFORIC H_3PO_4.

Greutatea moleculară = 97,979
Structura acidului:



Acidul fosforic este o substanță cristalizată în sistemul ortorombic (p.t. = 38°,6), incoloră, delicvescentă. El se găsește în comerț sub formă de soluție apoasă, de obicei în concentrație de aproximativ 85%, de consistență siropoasă (F. R. VII prevede o concentrație de 50%).

Prin încălzire, acidul fosforic pierde treptat apă și trece în acid pirofosforic, acid metafosforic și apoi în anhidridă fosforică:

$$2\ H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$$
$$H_4P_2O_7 \longrightarrow 2\ HPO_3 + H_2O$$
$$2\ HPO_3 \longrightarrow P_2O_5 + H_2O$$

Este un acid tribazic:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows HP_2O_4^- + H^+ \qquad K_{a_1} = 7{,}51 \cdot 10^{-3}$$
$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a_2} = 6{,}23 \cdot 10^{-8}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_{a_3} = 4{,}8 \cdot 10^{-13}$$

Acidul fosforic se comportă în soluție ca un amestec de doi acizi (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$).

Formează trei feluri de săruri:

$Me^{I}H_2PO_4$	fosfați primari
$Me^{I}_2HPO_4$	fosfați secundari
$Me^{I}_3PO_4$	fosfați terțiari

Fosfații primari ai tuturor metalelor sînt solubili în apă; dintre fosfații secundari și terțiari sînt solubili numai cei ai metalelor alcaline. Fosfații

secundari sînt solubili în acid acetic şi în acizi minerali diluaţi, iar cei terţiari sînt practic insolubili în acid acetic, solubili în acizi minerali diluaţi.

Fosfaţii alcalini, în soluţie apoasă, au reacţie slab acidă (cei primari), slab bazică (fosfaţii secundari) şi puternic bazică (fosfaţii terţiari). De exemplu: NaH_2PO_4 în soluţie 0,1 n are pH 4,66, Na_2HPO_4 în soluţie 0,1 n are pH 9,55 şi Na_3PO_4 în soluţie 0,1 n are pH 12,6.

Caracterul puternic bazic al fosfaţilor alcalini terţiari este determinat de hidroliza lor.

De exemplu:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2HPO_4 + NaOH$$

de unde se vede că un fosfat terţiar în soluţie apoasă se comportă ca un amestec de fosfat secundar şi NaOH.

Acidul fosforic manifestă tendinţa de a forma complecşi cu diferiţi cationi trivalenţi (de exemplu, $H_3[Fe(PO_4)_2]$). Formează heteropoliacizi; aceştia pot fi consideraţi ca provenind de la heptahidratul anhidridei fosforice, corespunzător la 2 molecule de acid ipotetic H_7PO_6 (acesta nu s-a putut izola), în care cei 6 atomi de oxigen sînt înlocuiţi cu resturi ale altor acizi (de exemplu cu MoO_4^{2-}, $Mo_2O_7^{2-}$, WO_4^{2-}, $W_2O_7^{2-}$ etc).

Sărurile de amoniu ale acestor heteropoliacizi sînt greu solubile.

$$(NH_4)_3H_4\,[P(Mo_2O_7)_6]$$

$$(NH_4)_3H_4[P(W_2O_7)_6]$$

Ionii PO_4^{3-} nu pot fi reduşi în soluţie apoasă, ci numai pe cale uscată.

REACŢIILE FOSFAŢILOR

Reacţii pe cale uscată. Fosfaţii alcalini se comportă diferit la încălzire. Astfel: — fosfaţii primari dau metafosfaţi:

$$NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$$

— fosfaţii secundari dau pirofosfaţi:

$$2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$$

— fosfaţii terţiari se topesc fără descompunere.

Sarea de fosfor $NaNH_4\,HPO_4 \cdot 4H_2O$ se transformă prin încălzire în metafosfat de sodiu, o masă sticloasă, „perla de fosfor“ (vezi amănunte la acidul metafosforic şi la „Operaţii de laborator“).

— fosfaţii (fără apă de cristalizare) prin reducere pe cărbune cu magneziu metalic formează fosfuri; în prezenţa apei, acestea hidrolizează puternic cu formare de hidrogen fosforat, uşor de recunoscut prin mirosul său caracteristic aliaceu:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 8\,Mg = 8\,MgO + P_2Ca_3$$

$$P_2Ca_3 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,PH_3 + 3\,Ca(OH)_2$$

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de fosfat de sodiu secundar.

1. *Azotatul de argint* formează cu fosfaţii un precipitat de fosfat triargentic de culoare galbenă (deosebire de meta- şi pirofosfaţi):

$$2\,HPO_4^{2-} + 3\,Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3PO_4 + H_2PO_4^-$$

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul format este solubil în acizi:

$$Ag_3PO_4 + 3\ HNO_3 = {}_3AgNO_3 + H_3PO_4$$

Din același motiv, reacția este reversibilă, deoarece din reacție rezultă $H_2PO_4^-$ care are caracter acid.

Fosfatul triargentic este solubil și în amoniac, cu formarea unui complex:

$$Ag_3PO_4 + 6\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_3PO_4$$

2. *Clorura de bariu* formează un precipitat alb de fosfat de bariu:

$$HPO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaHPO_4$$

Dacă precipitarea are loc în prezența amoniacului, se formează fosfatul terțiar de bariu:

$$2\ HPO_4^{2-} + 3\ Ba^{2+} + 2\ NH_3 = Ba_3(PO_4)_2 + 2\ NH_4^+$$

Atît fosfatul de bariu secundar, cît și cel terțiar, sînt solubili în acizi minerali diluați; solubili de asemenea în acid acetic (deosebire de fosfații metalelor trivalente: $BiPO_4$, $FePO_4$, $AlPO_4$, $CrPO_4$).

3. *Clorura de magneziu*, în prezența NH_4Cl și a amoniacului (mixtura magneziană), formează cu fosfații un precipitat alb de fosfat dublu de magneziu și amoniu:

$$HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 = MgNH_4PO_4$$

Precipitatul este ușor solubil în acizi.

Reacția se execută în prezența clorurii de amoniu, care are rolul de a împiedica formarea hidroxidului de magneziu (vezi la reacțiile ionului Mg^{2+}).

Fosfatul dublu de magneziu și amoniu poate fi obținut sub formă de precipitat microcristalin în felul următor:

Soluția ce conține fosfatul se acidulează cu cîteva picături de HCl diluat, apoi se adaugă $MgCl_2$ și soluție saturată de NH_4Cl. Precipitatul format se redizolvă în HCl, se alcalinizează cu NH_3 în prezența turnesolului, după care se adaugă încă 2—3 ml NH_3. Se agită și se lasă cîtva timp în repaus.

Cînd sînt prezenți ionii Ca^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, se recomandă ca precipitarea să se execute în prezența ionului citrat, care formează cu ionii de mai sus complecși solubili (se folosește citrat de amoniu).

4. *Clorura ferică* formează cu fosfatul de sodiu secundar un precipitat gălbui de fosfat feric:

$$_2HPO_4^{2-} + Fe^{3+} \rightleftarrows FePO_4 + H_2PO_4^-$$

Precipitarea este incompletă (vezi reacțiile ionului Fe^{3+}).

O precipitare completă este posibilă în prezența acetatului de sodiu.

Fosfatul feric este practic insolubil în acid acetic; de aceea reacția se execută în mediu tamponat (CH_3COONa, CH_3COOH), care creează în soluție pH optim de precipitare (pH $\sim$ 5).

La efectuarea reacției trebuie să se evite un exces de CH_3COONa, care ar forma cu ionii Fe^{3+} un complex solubil.

Se recomandă ca precipitarea să se execute la fierbere, folosind clorura ferică în mic exces.

Scanned with OKEN Scanner

A.T. Pilipenko și H.N. Ivașcenko [1] arată că ionul Fe^{3+} formează cu ionul PO_4^{3-} complecși de formula $[Fe_2PO_4]^{3+}$

5. *Azotatul de bismut* formează cu fosfații un precipitat alb de fosfat de bismut:

$$HPO_4^{2-} + Bi^{3+} = BiPO_4 + H^+$$

Fosfatul de bismut este practic insolubil în HNO_3 diluat (deosebire de fosfații tuturor celorlați cationi).

6. *Molibdatul de amoniu* formează cu fosfații un precipitat galben, microcristalin, de fosfomolibdat de amoniu:

$$HPO_4^{2-} + 12\ MoO_4^{2-} + 3NH_4^+ + 23\ H^+ = (NH_4)_3H_4\ [P(Mo_2O_7)_6] + 10\ H_2O$$

Reacția se execută în mediu puternic acid (HNO_3), folosindu-se un exces de molibdat; precipitatul se formează la rece, prin ședere, sau imediat prin ușoară încălzire, pînă al 70° (deosebire de arseniați).

Fosfomolibdatul de amoniu este solubil în hidroxizi alcalini sau de amoniu:

$$(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 24\ NH_4OH = (NH_4)_3PO_4 + 12\ (NH_4)_2MoO_4 + 14\ H_2O$$

Ionul silicat SiO_3^{2-} și ionul arseniat AsO_4^{3-} dau cu molibdatul de amoniu o reacție asemănătoare. Ionul SiO_3^{2-} se elimină prin insolubilizare (SiO_2), cu ajutorul HCl. Ionul AsO_4^{3-}, dacă nu este în cantitate prea mare și dacă reacția se efectuează la rece, nu incomodează. Ionul WO_4^{2-} trebuie îndepărtat, căci dă un precipitat de fosfotungstat. Ionii Cl^- și SO_4^{2-} întîrzie precipitarea; trebuie atunci să se adauge un mare exces de reactiv. Ionul F^- complexează Mo^{VI} și deci stînjenește reacția (el poate fi mascat prin complexare cu un exces de H_3BO_3).

Compușii organici care pot complexa Mo^{VI} trebuie să fie distruși prin calcinare.

Fosfomolibdatul de amoniu oxidează benzidina, cu care dă o coloratie albastră, datorită atît produșilor de oxidare ai benzidinei, cît și albastrului de molibden) un amestec de oxizi de molibden oxidați la diferite trepte).

— Fosfomolibdatul de amoniu oxidează clorura stanoasă la clorură stanică, reducîndu-se la albastru de molibden.

— Fosfomolibdatul de amoniu prin reducere cu fenilhidrazina, în mediu de acid azotic, trece în albastru de molibden.

7. *Sulfatul de zinc* formează cu fosfații alcalini un precipitat alb floconos de fosfat de zinc, solubil în acid acetic:

$$_4HPO_4^{2-} + {}_3Zn^{2+} \rightleftharpoons Zn_3(PO_4)_2 + 2H_2PO_4^-$$

Prin fierberea soluției, precipitatul se dizolvă și nu se redepune prin răcire.

Dacă precipitarea se execută în prezența clorurii de amoniu și amoniacului, la cald, se formează un fosfat dublu de zinc și amoniu (pH ~ 6,6):

$$HPO_4^{2-} + Zn^{2+} + NH_3 = ZnNH_4PO_4$$

[1] *J. obscei himii*, 1956, vol. 26, nr. 3, p. 656.

8. *Acetatul de plumb* formează cu fosfaţii solubili un precipitat alb de fosfat de plumb:

$$2\ HPO_4^{2-} + 3\ Pb^{2+} + 2\ CH_3COO^- = Pb_3(PO_4)_2 + 2\ CH_3COOH$$

Precipitatul este practic insolubil în acid acetic, solubil în acizi minerali.

9. *Azotatul mercuros* formează cu ionul fosfat un precipitat alb de fosfat mercuros:

$$2\ HPO_4^{2-} + 3\ Hg_2^{2+} = (Hg_2)_3(PO_4)_2 + 2H^+$$

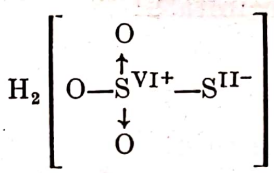
Precipitatul este practic insolubil în acid acetic, solubil în acizi minerali.

10. *Acidul metastanic* adsoarbe cantitativ ionii fosfat din soluţii. Pe această reacţie se bazează o metodă de îndepărtare a ionilor fosfat, în mersul analizei, înainte de grupa a III-a.

ACIDUL TIOSULFURIC $H_2S_2O_3$.

Greutatea moleculară = 114,136

Formula de structură:



Acidul liber nu a putut fi izolat, fiind foarte puţin stabil; el poate fi deplasat din sărurile lui, dar se descompune repede cu depunere de sulf şi degajare de SO_2.

Acidul tiosulfuric este un acid bibazic. Valoarea constantei corespunzătoare treptei a doua de disociere este $K_{a_2} = 3.10^{-2}$; este deci un acid ceva mai tare decît acidul sulfuric.

Sărurile lui, tiosulfaţii, sînt stabile.

Ionul $S_2O_3^{2-}$ formează complecşi cu numeroşi cationi: Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ag^+, etc.

Ionul $S_2O_3^{2-}$ este un reducător; se admite că proprietăţile reducătoare se datoresc prezenţei unui atom de sulf bivalent în compoziţia lui. Comportarea ionului $S_2O_3^{2-}$ ca reducător este determinată de tăria oxidantului. Astfel, cu oxidanţii mai slabi (de exemplu J_2, $FeCl_3$, etc.), ionul $S_2O_3^{2-}$ este oxidat la ion $S_4O_6^{2-}$:

$$J_2 + 2\ S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\ J^-$$

Cu oxidanţi mai energici (de exemplu, Cl_2, HClO, Br_2 etc.), oxidarea merge pînă la acid sulfuric:

$$S_2O_3^{2-} + 4\ Cl_2 + 5\ H_2O = 2\ SO_4^{2-} + 8\ Cl^- + 10\ H^+$$

La început se separă sulf, care în prezenţa unui exces de clor este oxidat la acid sulfuric.

Ionul $S_2O_3^{2-}$ suferă şi fenomenul de autooxidoreducere (dismutaţie):

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + S^{2-} + 2\ H^+$$

Acest echilibru ia naştere mai ales sub influenţa unor cationi (de exemplu Ag^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} la fierbere).

Scanned with OKEN Scanner

Așa se explică, de altfel formarea sulfurilor la tratarea unor cationi cu tiosulfat de sodiu.

Față de reducători foarte energici (de exemplu aluminiul metalic) se comportă ca oxidant, fiind redus pînă la hidrogen sulfurat.

IONUL $S_2O_3^{2-}$

Reacții pe cale uscată. Tiosulfații alcalini prin încălzire, în absența aerului, suferă un fenomen de disproporționare. Final se formează sulfat, sulfură, sulf (deosebire de sulfiți). Dacă încălzirea se face într-un tub închis se separă sulf, care sublimează și se depune la partea superioară a tubului. Prin acidularea rezidiului se degajă miros de hidrogen sulfurat.

Reacții pe cale umedă. Se folosește o soluție de tiosulfat de sodiu:

1. *Azotatul de argint* formează cu ionul $S_2O_3^{2-}$ un precipitat alb de tiosulfat de argint:

$$S_2O_3^{2-} + 2\,Ag^+ = Ag_2S_2O_3$$

Soluția de tiosulfat se adaugă treptat la soluția de azotat de argint.

Tiosulfatul de argint foarte puțin solubil suferă o hidroliză; final se formează sulfura de argint. Precipitatul trece printr-o gamă de culori: albă, galbenă, roșie, brună și neagră (culoarea sulfurii):

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O \rightleftarrows Ag_2S + H_2SO_4$$

Tiosulfatul de argint este solubil în exces de tiosulfat alcalin, cu formarea unui complex:

$$Ag_2S_2O_3 + 3\,S_2O_3^{2-} = 2\,[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

Complexul se descompune hidrolitic prin încălzire la fierbere:

$$2\,[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + H_2O \rightleftarrows Ag_2S + S + SO_4^{2-} + H_2SO_3 + 2\,S_2O_3^{2-}$$

În cazul cînd se toarnă soluția de azotat de argint peste soluția de tiosulfat, la început se formează complexul solubil, dar după cîtva timp se depune sulfura de argint.

2. *Clorura de bariu* formează cu ionul $S_2O_3^{2-}$ un precipitat alb de tiosulfat de bariu:

$$S_2O_3^{2-} + Ba^{2+} = BaS_2O_3$$

Se folosește o soluție concentrată de clorură de bariu.

Tiosulfatul de bariu are tendința de a forma soluții suprasaturate. Pentru a înlesni depunerea precipitatului, se freacă pereții eprubetei cu o baghetă de sticlă.

Precipitatul este solubil în acizi.

3. *Acizii* deplasează acidul tiosulfuric din tiosulfați:

$$S_2O_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2S_2O_3$$

Acidul astfel deplasat este nestabil și se descompune, cu eliberare de sulf (deosebire de sulfiți) și SO_2:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow S + SO_2 + H_2O$$

Reacția globală este:

$$S_2O_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow S + SO_2 + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

4. *Acetatul de plumb* formează cu tiosulfaţii alcalini un precipitat alb de tiosulfat de plumb:

$$S_2O_3^{2-} + Pb^{2+} = PbS_2O_3$$

Precipitatul este solubil în exces de tiosulfat cu formarea unui complex.

Prin fierberea suspensiei de tiosulfat de plumb sau a soluţiei conţinînd complexul, rezultă sulfura neagră de plumb, în urma unui fenomen de hidroliză şi totodată de dismutaţie:

$$PbS_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons PbS + H_2SO_4$$

5. *Sulfatul de cupru* reacţionează cu ionul $S_2O_3^{2-}$, trecînd în sare cuproasă, în urma unei reacţii de oxidoreducere (se produce decolorarea soluţiei):

$$2\ S_2O_3^{2-} + 2\ CuSO_4 = Cu_2SO_4 + S_4O_6^{2-} + SO_4^{2-}$$

Sarea cuproasă formează cu excesul de tiosulfat un complex solubil:

$$Cu_2SO_4 + 2\ S_2O_3^{2-} = 2\ [Cu(S_2O_3)]^- + SO_4^{2-}$$

Prin fierberea soluţiei se formează un precipitat negru de sulfură cuproasă:

$$2\ [CuS_2O_3]^- + H_2O = Cu_2S + SO_4^{2-} + S + H_2SO_3$$

6. *Clorura de stibiu* formează cu tiosulfaţii alcalini, la fierbere, sulfura de stibiu de culoare roşie:

$$3\ S_2O_3^{2-} + 2\ Sb^{3+} + 3\ H_2^3O = Sb_2S_3 + 3\ H_2SO_4$$

7. *Azotatul de bismut* formează cu ionul $S_2O_3^{2-}$ un precipitat negru de sulfură de bismut:

$$3\ S_2O_3^{2-} + 2\ Bi^{3+} + 3\ H_2O = Bi_2S_3 + 3\ H_2SO_4$$

8. *Reacţia G. Spacu şi P. Spacu.* Azotatul de nicheletilendiamină formează cu ionul $S_2O_3^{2-}$ un precipitat violet palid de tiosulfat de nicheletilendiamină:

$$S_2C_3^{2-} + [Ni(en)_3]\ (NO_3)_2 = [Ni(en)_3] \cdot S_2O_3 + 2\ NO_3^-$$

Reacţia se poate executa atît la rece, cît şi la cald, în mediu alcalin sau neutru. În mediu acid se separă sulfura de nichel. Această reacţie nu este împiedicată de prezenţa H_2SO_3, H_2SO_4, $H_2S_4O_6$, HSCN.

Sensibilitatea reacţiei: 1 : 25 000

9. *Cianurile alcaline* prin fierbere cu o soluţie de tiosulfat sînt trecute în tiocianaţi:

$$S_2O_3^{2-} + CN^- = SO_3^{2-} + NCS^-$$

Soluţia, după îndepărtarea ionului SO_3^{2-} şi excesului de cianură, prin acidulare şi încălzire, dă reacţiile ionului NCS^-.

10. *Nitroprusiatul de sodiu*, în prezenţa $ZnSO_4$, $K_3\ [Fe(CN)_6]$ şi în mediu slab alcalin, dă o coloraţie albastră intensă.

11. *Reacţii redox*

Oxidanţii de tărie mijlocie (de exemlu J_2, $FeCl_3$ etc.) oxidează tiosulfaţii la tetrationat.

Scanned with OKEN Scanner

— *Iodul* este decolorat prin reducere la anion J^- (vezi reacția la pagina 579).

— *Clorura ferică* formează întîi un complex feric de culoare violetă, care este însă puțin stabil și trece în sare feroasă și tetrationat:

$$2\ S_2O_3^{2-} + Fe^{3+} \longrightarrow [Fe(S_2O_3)_2]^-$$
$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\ Fe^{2+}$$

— *Peroxidul de hidrogen*, în mediu de acid acetic, oxidează $S_2O_3^{2-}$ la tetrationat:

$$2\ S_2O_3^{2-} + H_2O_2 + 2\ CH_3COOH = S_4O_6^{2-} + 2\ CH_3COO^- + 2\ H_2O$$

Oxidanții energici (de exemplu Cl_2, Br_2, $KMnO_4$ în mediu acid etc.) oxidează tiosulfatul la sulfat:

— Oxidarea cu permanganat de potasiu în mediu acid:

$$5\ S_2O_3^{2-} + 8\ MnO_4^- + 24\ H^+ = 10\ HSO_4^- + 8\ Mn^{2+} + 7\ H_2O$$

— Oxidarea în mediu neutru sau alcalin:

$$2\ S_2O_3^{2-} + MnO_4^- + 2\ H_2O = S_4O_6^{2-} + MnO_2 + 4\ HO^-$$

ACIDUL CROMIC H_2CrO_4

Greutatea moleculară = 118,026.

Structura acidului:

$$H_2\left[\begin{matrix} O & O \\ & Cr \\ O & O \end{matrix}\right]$$

Acizii cromului nu se cunosc decît în soluție apoasă. Se cunosc însă sărurile lor în stare solidă: cromați, bicromați etc.

Acidul cromic este un acid mai slab decît acidul bicromic:

$$H_2CrO_4 \rightleftarrows H^+ + HCrO_4^- \qquad K_{a_1} = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$$
$$HCrO_4^- \rightleftarrows H^+ + CrO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 3{,}2 \cdot 10^{-7}$$

și:

$$H_2Cr_2O_7 \rightleftarrows H^+ + HCr_2O_7^-$$
$$HCr_2O_7^- \rightleftarrows H^+ + Cr_2O_7^{2-} \qquad K_{a_2} = 2 \cdot 10^{-2}$$

Ambii acizi sînt oxidanți; la fel și sărurile lor în mediu acid.

Ionul cromat CrO_4^{2-} este galben, ionul bicromat $Cr_2O_7^{2-}$ este portocaliu.

Între acești doi ioni există următorul echilibru în soluție:

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Acest echilibru poate fi deplasat spre dreapta prin acidulare și spre stînga prin alcalinizare.

Scanned with OKEN Scanner

Dat fiind că cei doi ioni au culori diferite, se poate observa uşor trecerea soluţiei de la reacţie acidă la alcalină şi invers.

Acidul bicromic este un izopoliacid[1].

Sărurile acizilor cromic şi bicromic sînt în general greu solubile în apă; cele alcaline sînt solubile.

IONUL CrO_4^{2-}

Reacţii pe cale uscată. Perlele de borax şi de fosfor ale cromaţilor, ca de altfel ale tuturor combinaţiilor cromului, sînt colorate în verde, atît în flacăra oxidantă, cît şi în flacăra reducătoare.

— Prin încălzire, cromaţii şi bicromaţii pun oxigen în libertate.

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de cromat alcalin.

1. *Acizii minerali* diluaţi transformă ionul cromat în ion bicromat, producîndu-se o schimbare de culoare de la galben la portocaliu :

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

După cum s-a arătat, acest echilibru este reglat fie de ionii H^+, fie de ionii HO^-.

Acidul sulfuric concentrat descompune cromaţii cu eliberare de oxigen:

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H_2SO_4 = H_2Cr_2O_7 + SO_4^{2-} + H_2O$$

$$2\ H_2Cr_2O_7 + 6\ H_2SO_4 = 2\ Cr_2(SO_4)_3 + 8\ H_2O + 3\ O_2$$

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul CrO_4^{2-} un precipitat roşu de cromat de argint:

$$CrO_4^{2-} + 2\ Ag^+ = Ag_2CrO_4$$

Precipitatul este solubil în HNO_3, amoniac etc.

$$2\ Ag_2CrO_4 + 4\ H^+ = H_2Cr_2O_7 + 4\ Ag^+ + H_2O$$

$$Ag_2CrO_4 + 4\ NH_3 = [Ag(NH_3)_2]_2CrO_4$$

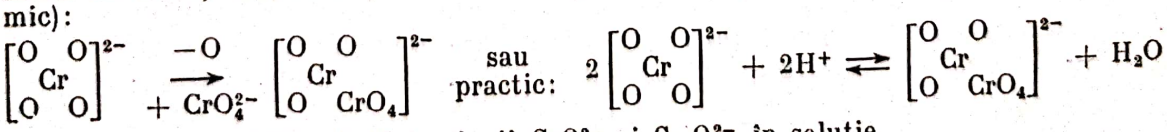
Ionul $Cr_2O_7^{2-}$ reacţionează cu Ag^+ şi formează un precipitat roşu de bicromat de argint $Ag_2Cr_2O_7$ (amănunte la reacţiile ionului Ag^+).

3. *Clorura de bariu* formează cu ionul cromat un precipitat galben de cromat de bariu:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaCrO_4$$

---

[1] În anionii complecşi ai acizilor oxigenaţi, poziţia centrală este ocupată de atomul anionului oxigenat, iar atomii de oxigen sînt adenzii. Dacă într-un asemenea anion se înlocuiesc atomii de oxigen cu anioni de acelaşi fel cu ai acidului, rezultă anionul unui izopoliacid. Astfel, dacă se înlocuieşte un atom de oxigen din anionul cromat cu un anion de acelaşi fel, se obţine anionul izopoliacidului corespunzător (al acidului bicromic):



ceea ce explică echilibrul dintre ionii CrO_4^{2-} şi $Cr_2O_7^{2-}$ în soluţie.

Clorura de bariu determină precipitarea cromatului de bariu și în soluțiile de bicromat, dar numai în prezența acetatului de sodiu (mediu tamponat).

Precipitatul de cromat de bariu este solubil în acizi minerali, practic insolubil în acid acetic.

Ionul CrO_4^{2-} precipită și cu cationul Sr^{2+} în soluții concentrate (deosebire de ionul $Cr_2O_7^{2-}$, care practic nu precipită).

4. *Azotatul de plumb* formează cu ionul CrO_4^{2-} un precipitat galben de cromat de plumb:

$$CrO_4^{2-} + Pb^{2+} = PbCrO_4$$

Precipitatul este solubil în acid azotic, practic insolubil în acid acetic. Este de asemenea solubil în hidroxizi alcalini și în săruri de amoniu ale acizilor organici (deosebire de cromatul de bariu):

$$PbCrO_4 + 4\ HO^- = [Pb(OH)_4]^{2-} + CrO_4^{2-}$$

5. *Azotatul de bismut* formează cu ionul CrO_4^{2-} un precipitat galben portocaliu de bicromat de bismutil:

$$2\ CrO_4^{2-} + 2\ Bi^{3+} + H_2O \rightleftarrows (BiO)_2Cr_2O_7 + 2\ H^+$$

Precipitatul este solubil în acid azotic concentrat.

6. *Azotatul mercuros* formează cu ionul CrO_4^{2-} un precipitat roșu brun de cromat mercuros:

$$CrO_4^{2-} + Hg_2^{2+} = Hg_2CrO_4$$

La fierbere, precipitatul se transformă în cristale colorate în roșu aprins.

7. *Reacții de oxido-reducere.*

Ionii cromat și bicromat sînt oxidanți.

În mediu acid există echilibrul redox:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e \rightleftarrows 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O \quad E_0 = 1{,}33\ v.$$

Cu cît mediul este mai acid, cu atît reacțiile redox decurg cu o viteză mai mare. Potențialul normal al sistemului este influențat de acidul care creează mediul.

Ionul cromat, ca și ionul bicromat (vezi reacțiile de transformare în funcție de pH soluției) sînt reduși de diferite substanțe.

De exemplu:

— *Hidrogenul sulfurat* reduce cromul hexavalent (cromați, bicromați), în mediu acid, la crom trivalent, cu depunere de sulf:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\ H_2S + 8\ H^+ \longrightarrow 3\ S + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Această reacție are loc în mersul analizei generale, la grupa a II-a. La cercetarea cationilor cu H_2S la această grupă, cromul se va găsi sub formă de cation Cr^{3+}, indiferent dacă soluția inițială de analizat conține cromul sub formă de cation sau sub formă de anion (vezi reacțiile de mai sus).

— *Anionul* J^- este oxidat, în mediu acid, la iod elementar:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\ J^- + 14\ H^+ = 3\ J_2 + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

La un pH $< 1{,}3$, iodul elementar este oxidat de bicromat la iodat; la pH $> 1{,}3$ iodatul este redus la iod elementar de către sărurile de crom trivalent.

— *Cationul feros* este oxidat la Fe^{3+}:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6\,Fe^{2+} + 14\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 6\,Fe^{3+} + 7\,H_2O$$

— *Alcoolii primari* sînt oxidați, la cald, la aldehide:

$$Cr_2O_7^{2-} + 3\,CH_3OH + 8\,H^+ = 2\,Cr^{3+} + 3\,HCHO + 7\,H_2O$$

8. *Peroxidul de hidrogen* reacționează cu ionul CrO_4^{2-} în mediu acid (ion $Cr_2O_7^{2-}$) și formează acid percromic de culoare albastră intensă:

$$Cr_2O_7^{2-} + 5\,H_2O_2 + 2\,H^+ = H_2Cr_2O_{12}\,^1 + 5\,H_2O$$

Acidul percromic de formulă $H_2Cr_2O_{12}$ (sau $HCrO_6$) este solubil în alcool și eter, colorînd stratul de dizolvant în albastru.

Acizii percromici nu sînt stabili și se descompun, cu eliberare de oxigen:

$$2\,H_2Cr_2O_{12} = 4\,Cr^{3+} + 11\,O_2 + 2\,H_2O$$

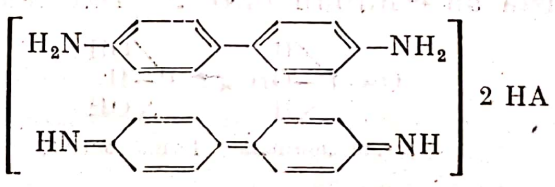
În mediu puternic alcalin, peroxidul de hidrogen formează cu ionul CrO_4^{2-} un percromat de culoare roșie, insolubil în alcool și eter:

$$2\,CrO_4^{2-} + 7\,H_2O_2 + 2\,HO^- = 2\,CrO_8^{3-} + 8\,H_2O$$

Și acești percromați sînt nestabili, descompunîndu-se cu eliberare de oxigen:

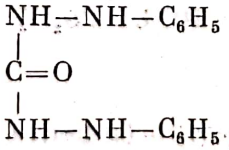
$$4\,CrO_8^{3-} + 2\,H_2O = 7\,O_2 + 4\,CrO_4^{2-} + 4\,HO^-$$

9. *Benzidina* este oxidată de anionul CrO_4^{2-}, în mediu acid, colorîndu-se în albastru; se formează produsul:



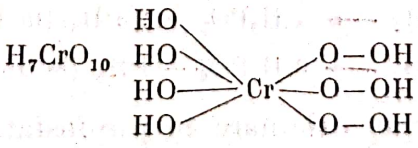
albastrul de benzidină

10. *Difenilcarbazida*



---

[1] F. P. și W. D. Treadwell — *Manuel de Chimie analytique*, ed. a 14-a, vol. I, Paris 1948. Autorii dă pentru acest acid formula:



N. J. Blok — *Analiza chimică calitativă*, 1955 dă formula H_3CrO_8

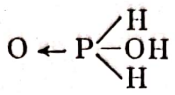
formează cu ionul CrO_4^{2-}, în mediu acid (pH $\sim$ 1) o coloraţie violetă.

Se toarnă treptat soluţia de cromat peste soluţia de difenilcarbazidă acidulată.

ACIDUL HIPOFOSFOROS

Greutatea moleculară = 65,999.

Structura acidului:



Acidul hipofosforos este un corp cristalizat în foiţe mari, care se topesc la 26°,5.

Este un acid monobazic, destul de tare ($K_a = 9.10^{-2}$), formînd un singur fel de săruri, hipofosfiţi, cele mai multe dintre ele fiind solubile în apă; unele sînt solubile în alcool.

Prin încălzire, în absenţa apei, disproporţionează:

$$2\ HPO_2H_2 \rightleftarrows PH_3 + H_3PO_4$$

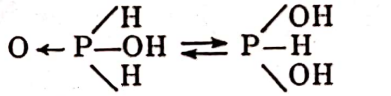
La aer se oxidează foarte lent la acid fosforos. Hidrogenul „născînd" reduce acidul hipofosforos la PH_3.

Ionul hipofosfit $PO_2H_2^-$, incolor, formează săruri albe. Manifestă o tendinţă accentuată de a forma combinaţii complexe (de exemplu cu ionul Fe^{3+}).

Acidul hipofosforos este un reducător puternic. Astfel, el reduce numeroşi cationi la metal (Ag^+, Au^+, Pt^{2+}, Pd^{2+}, Cu^{2+}, As^{3+} etc.)

$$PO_2H_2^- + 3\ HO^- \rightleftarrows HPO_3^{2-} + 2\ H_2O + 2\ e;\ E_0 = -\ 1{,}65\ v.$$

În soluţie există un echilibru între 2 forme tautomere :



forma „normală" forma „activă"

echilibrul fiind deplasat spre dreapta sub influenţa ionilor H^+.

IONUL $PO_2H_2^-$

Reacţii pe cale uscată

— Acidul hipofosforos disproporţionează prin încălzire. Reacţia decurge în două etape, în funcţie de temperatură. Astfel, la temperatura de 140° se formează acidul fosforos şi hidrogen fosforat, iar între 160° şi 170°, acidul fosforos se transformă în H_3PO_4 şi PH_3:

$$6\ HPO_2H_2 \longrightarrow 4\ H_3PO_3 + 2\ PH_3 \text{ (la 140°)}$$

$$4\ H_3PO_3 \longrightarrow 3\ H_3PO_4 + PH_3 \text{ (la 160°—170°)}$$

— Hiposfosfiţii trec prin calcinare în pirofosfaţi şi hidrogen fosforat:

$$4\ NaPO_2H_2 = Na_4P_2O_7 + H_2O + 2\ PH_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie apoasă de hipofosfit de sodiu.

1. *Azotatul de argint* formează cu hipofosfiţii un precipitat alb de hipofosfit de argint:

$$PO_2H_2^- + Ag^+ = AgPO_2H_2$$

care trece repede într-un precipitat brun-negru de argint metalic:

$$2\ AgPO_2H_2 + 2\ H_2O = 2\ H_3PO_3 + 2\ Ag + H_2$$

Această reacţie decurge lent la început, pentru ca apoi să decurgă cu o viteză mai mare, din cauză că argintul metalic fin divizat, catalizează reacţia de oxidare-reducere.

2. *Clorura de bariu* este fără acţiune asupra hipofosfiţilor (reacţie de diferenţiere de ionii fosfit şi fosfat).

3. *Acizii* puternici deplasează acidul hipofosforos din hipofosfiţi; acesta reduce acidul care a produs reacţia de deplasare. Astfel, acidul sulfuric este redus la acid sulfuros (se percepe mirosul de SO_2):

$$PO_2H_2^- + SO_4^{2-} = PO_3H_2^- + SO_3^{2-}$$

Dacă reacţia se execută la cald, se poate depune şi sulf.

4. *Hidrogenul în „stare născîndă"* ($Zn + H_2SO_4$) reduce hipofosfiţii în mediu acid la hidrogen fosforat:

$$HPO_2H_2 + 4\ H = PH_3 + 2\ H_2O$$

Hidrogenul fosforat astfel format poate fi pus în evidenţă fie prin mirosul său de usturoi, fie prin reacţia cu o soluţie de azotat de argint; se formează la început un precipitat galben, care se înnegreşte în urma depunerii argintului metalic:

$$6\ AgNO_3 + PH_3 = Ag_3P \cdot 3AgNO_3 + 3\ HNO_3$$

$$Ag_3P \cdot 3AgNO_3 + 3\ H_2O = 6\ Ag + H_3PO_3 + 3\ HNO_3$$

5. *Hidroxizii alcalini* în soluţii concentrate transformă la fierbere hipofosfiţii în fosfiţi şi în fosfaţi cu degajare de hidrogen. Hidroxizii alcalini au rolul de a cataliza oxidarea hipofosfiţilor:

$$PO_2H_2^- + HO^- = PO_3H^{2-} + H_2$$

$$PO_3H^{2-} + HO^- = PO_4^{3-} + H_2$$

6. *Soluţia de iod* este decolorată de hipofosfiţii alcalini şi de acidul hipofosforos:

$$PO_2H_2^- + J_2 + H_2O = PO_3H_2^- + 2\ HJ$$

Mersul reacţiei de oxido-reducere este în funcţie de pH soluţiei. Astfel, în mediu acid, se formează acidul fosforos, reacţia decurgînd cu o viteză mai mare, iar în mediu alcalin, cînd se formează fosfaţi, reacţia decurge cu o viteză mai mică (deosebire de acidul fosforos):

$$PO_2H_2^- + 2\ J_2 + 6\ HO^- = PO_4^{3-} + 4\ J^- + 4\ H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a explica aceste fenomene, Duncan și Michell admit existența unei forme „active“ a acidului hipofosforos.

7. *Soluția de permanganat de potasiu* este decolorată de hipofosfiți:

$$5\ PO_2H_2^- + 4\ Mn\ O_4^- + 17\ H^+ = 5\ H_3PO_4 + 4\ Mn^{2+} + 6\ H_2O$$

8. *Hipofosfiții în soluție* reduc numeroși cationi la metal. Reacția se execută la cald pe baia de apă:

$$4\ As^{3+} + HPO_2H_2 + 6\ H_2O = 4\ As + H_3PO_4 + 12\ H^+$$

$$4\ Au^+ + HPO_2H_2 + 2\ H_2O = 4\ Au + H_3PO_4 + 4\ H^+$$

$$2\ Cu^{2+} + HPO_2H_2 + 2\ H_2O = 2\ Cu + H_3PO_4 + 4\ H^+$$

Clorura mercurică este redusă la clorură mercuroasă. Dacă reacția se execută la cald, reducerea merge pînă la mercur metalic:

$$4\ HgCl_2 + HPO_2H_2 + 2\ H_2O = 2\ Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 4\ HCl$$

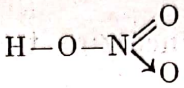
$$2\ Hg_2Cl_2 + HPO_2H_2 + 2H_2O = 4\ Hg + H_3PO_4 + 4\ HCl$$

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA a V-a DE ANIONI

ACIDUL AZOTIC HNO_3

Greutatea moleculară = 63,016.
Structura acidului:



Acidul azotic pur este un lichid incolor, cu densitatea 1,52 (99,67%). Un asemenea acid anhidru se obține numai dacă la un acid mai diluat se adaugă cantitatea calculată de anhidridă azotică sau dacă se congelează un astfel de acid; el este stabil numai la întuneric.

În acidul anhidru ia naștere următorul echilibru:

$$2\,HNO_3 \rightleftarrows N_2O_5 + H_2O$$

În acidul conținînd 1—2% apă, această descompunere este împiedicată, conform legii acțiunii maselor. Prin diluarea acidului are loc procesul de ionizare:

$$HNO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + NO_3^-$$

Acidul azotic concentrat din comerț, cu densitatea 1,4 (65,3%), fumegă la aer.

Acidul concentrat conține întotdeauna o cantitate mică de N_2O_5, care se descompune la lumină în NO_2 și O_2 (de aceea acidul azotic concentrat se colorează în galben).

Acidul azotic este un acid tare, fiind complet disociat în ioni în soluție diluată.

Coeficientul de conductibilitate a acidului azotic în soluție 0,001 n. la 25° este:

$$f_l = \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty} = 0{,}997$$

După cum se știe, înmulțind pe f_l cu 100 se obține procentul din numărul de ioni posibili, care apare efectiv în soluție la concentrația respectivă. Deci acidul azotic în soluție milinormală este disociat 99,7%.

Acidul azotic formează un singur fel de săruri, azotați. Toți azotații sînt solubili în apă, cu excepția cîtorva azotați bazici.

Azotaţii de amoniu şi sodiu sînt higroscopici.

Acidul azotic este un oxidant energic (mai ales cel concentrat). Acţiunea lui oxidantă este cu atît mai puternică cu cît conţine mai multă hipoazotidă.

$$NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e \rightleftarrows HNO_2 + H_2O \qquad E_0 = 0{,}94\ v$$

Acidul azotic poate fi redus de diferite metale la oxizi de azot (de exemplu, Cu, Hg, Ag). Reducerea poate merge pînă la amoniac, în mediu alcalin (de exemplu, cu Al, Zn etc.).

Acidul azotic transformă diferiţi anioni neoxigenaţi în anioni oxigenaţi. De exemplu, el oxidează anionul S^{2-} la acid sulfuric:

$$3\,H_2S + 8\,HNO_3 = 3\,H_2SO_4 + 8\,NO + 4\,H_2O$$

Azotaţii în soluţii apoase nu au proprietăţi oxidante.

Ionul NO_3^- este incolor, sărurile corespunzătoare fiind albe. El nu are tendinţa de a forma combinaţii complexe.

REACŢIILE ACIDULUI AZOTIC ŞI ALE AZOTAŢILOR

Reacţii pe cale uscată:

— Azotaţii alcalin prin încălzire trec în azotiţi, punînd oxigen în libertate:

$$2\,KNO_3 \rightarrow 2\,KNO_2 + O_2$$

Azotaţii metalelor grele se descompun pînă la oxid:

$$2\,Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$$

iar cei ai metalelor nobile se descompun pînă la metal:

$$2\,AgNO_3 \rightarrow 2\,Ag + 2\,NO + 2\,O_2$$

Deci toţi azotaţii sînt oxidanţi pe cale uscată.

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de azotat de potasiu.

1. *Azotatul de argint* nu precipită cu azotaţii (deosebire de azotiţi).
2. *Clorura de bariu nu precipită cu azotaţii.*
3. *Acidul sulfuric concentrat* deplasează acidul azotic din azotaţi, acesta din urmă suferind o descompunere, cu degajare de oxizi de azot, de culoare brună:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3$$

$$2\,HNO_3 = H_2O + N_2O_5$$

$$\swarrow \quad \searrow$$

$$2\,NO_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$$

Acidul sulfuric diluat nu descompune azotaţii (deosebire de azotiţi).

4. *Reacţia inelului de sulfat nitrozoferos.*

Acidul azotic în mediu de acid sulfuric concentrat oxidează sulfatul feros la sulfat feric:

$$2\,NaNO_3 + 2\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + 2\,HNO_3$$

$$6\,FeSO_4 + 2\,HNO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Excesul de sulfat feros formează cu oxidul de azot, rezultat din reacţie, complexul sulfat nitrozoferos de culoare brună:

$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Complexul este instabil la cald, de aceea reacţia trebuie să se execute la rece.

Se procedează astfel: se dizolvă într-o eprubetă 2—3 cristale de sulfat feros (pentru a se obţine o soluţie saturată), după ce cristalele au fost spălate în prealabil cu apă distilată, pentru a îndepărta sărurile ferice de la suprafaţa lor. Se adaugă 1—2 ml soluţie de cercetat, apoi, cu multă atenţie, pe peretele eprubetei, acid sulfuric concentrat. La zona de contact între cele două lichide suprapuse după densităţi se formează un inel brun. Întrucît la adăugarea acidului sulfuric concentrat, soluţia se încălzeşte, se recomandă răcirea eprubetei sub un curent de apă la robinet.

Azotiţii dau aceeaşi reacţie, dar cu aceştia reacţia este pozitivă şi în mediu de acid sulfuric diluat.

În prezenţa bromurilor, iodurilor, bromaţilor şi iodaţilor, reacţia este împiedicată de bromul sau iodul molecular care se formează în timpul reacţiei.

În acest caz se îndepărtează bromurile, iodurile, bromaţii şi iodaţii prin precipitare cu o soluţie de azotat de argint.

5. *Iodura de potasiu* nu reacţionează cu acidul azotic diluat sau cu azotaţii. Acidul azotic concentrat reacţionează energic, punînd iodul în libertate:

$$8\ HNO_3 + 6\ KJ = 6\ KNO_3 + 3\ J_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$$

Acidul azotic diluat sau azotaţii pot reacţiona cu iodurile alcaline numai dacă, în prealabil, sînt reduşi la acid azotos, respectiv azotiţi. Aceasta se realizează cu zinc metalic şi acid acetic

$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O$$
$$2\ HNO_2 + 2\ KJ + 2CH_3COOH = 2\ CH_3COOK + J_2 + 2\ NO + 2\ H_2O$$

6. *Soluţia de indigo* este decolorată de acidul azotic, la cald.

7. *Hidrogenul* în „stare născîndă" reduce azotaţii la azotiţi sau amoniac, după cum reacţia are loc în mediu acid sau alcalin.

Astfel, în mediu acid, reducerea merge pînă la acid azotos:

$$HNO_3 + H_2 = HNO_2 + H_2O$$

iar în mediu alcalin (Zn + NaOH) reducerea merge pînă la amoniac:

$$Zn + 2\ NaOH + 2\ H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2$$
$$NaNO_3 + 4\ H_2 = NH_3 + 2\ H_2O + NaOH$$

(se poate folosi aliajul Dewarda: 45% Al, 50% Cu, 5% Zn).

Această reacţie permite recunoaşterea azotaţilor alături de cloraţi, după îndepărtarea prealabilă a sărurilor de amoniu, dacă acestea sînt prezente (cloraţii nu dau această reacţie).

8. *Difenilamina*, în mediu de acid sulfuric concentrat, formează cu acidul azotic o coloraţie albastră (după cîtva timp, această culoare trece în brună, apoi în galbenă). Are loc un fenomen de dehidrogenare, formîndu-se tetrafenilhidrazina:

$$2\ (C_6H_5)_2NH + O \longrightarrow (C_6H_5)_2 = N - N = (C_6H_5)_2 + H_2O$$

Tetrafenilhidrazina trece prin izomerizare în mediu acid în difenilbenzidină, cu formula :

$$C_6H_5 - NH - C_6H_4 - C_6H_4 - NH - C_6H_5$$

Scanned with OKEN Scanner

Această substanță pierde prin oxidare patru atomi de hidrogen și formează produsul:

$$C_6H_5 - N = C_6H_3 - C_6H_3 = N - C_6H_5$$

al cărui sulfat este de culoare albastră.

Reacția este comună tuturor oxidanților.

9. *Brucina*, în mediu de acid sulfuric concentrat, formează cu acidul azotic o coloraţie roşie, care trece repede în portocalie, galbenă, verzuie.

Reacția nu este specifică în orice condiții de lucru, deoarece azotiții în soluție concentrată de acid sulfuric pot să formeze acid azotic, în urma unui fenomen de dismutație.

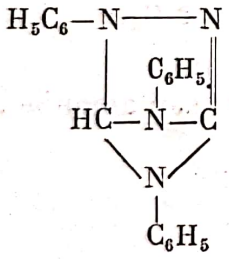
În condițiile indicate mai jos, acidul azotos formează acid nitrozilsulfuric, care nu reacționează cu brucina și reacția este specifică pentru acidul azotic, în absența altor oxidanți.

Se ia un volum din soluția de cercetat, se adaugă 4 volume de acid sulfuric concentrat, amestecul se răcește bine și apoi se introduce un cristal mic de brucină; apare imediat coloraţia roşie.

10. *Benzenul* formează cu acidul azotic în mediu de acid sulfuric concentrat nitrobenzen (G.G. Longinescu și G. Chaborski):

$$C_6H_6 + HONO_2 \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ conc.}]{} C_6H_5{-}NO_2 + H_2O$$

Reacția se execută astfel: se amestecă puțină substanță solidă de cercetat cu cîteva picături de benzen și 1—2 ml acid sulfuric concentrat într-o eprubetă și apoi se agită bine. Dacă se percepe un miros de migdale amare (mirosul de nitrobenzen), este prezent ionul azotat.

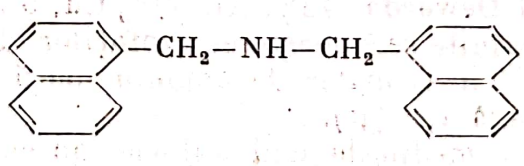


11. *Nitronul* (1,4-difenil-endanilo-dihidrotriazol).

Nitronul formează cu acidul azotic un precipitat cristalin, incolor. Reacția se execută astfel: se iau 5—6 ml din soluția de cercetat, se acidulează cu puțin acid sulfuric și se adaugă 5—6 picături de reactiv. Precipitatul apare repede, dacă acidul azotic se află în cantitate mare. Dacă se află în cantitate mică, reacția se produce cu viteză mică.

Reacția nu este specifică. Ionii: Br^-, J^-, NO_2^-, CrO_4^{2-}, ClO_3^-, ClO_4^-, CNS^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $C_2O_4^{2-}$, picrat etc. dau aceeași reacție.

12. *α-dinaftodimetilamina*



formează cu azotații, la rece, un precipitat cristalin, sidefos, voluminos. Ionii: Cl^-, Br^-, J^-, NO_2^-, BrO_3^-, ClO_4^- etc. dau aceeași reacție.

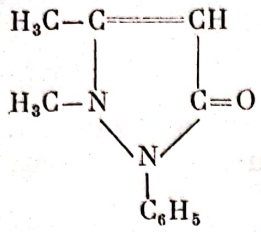
13. *Clorura de iridiu* (sau bioxidul de iridiu) formează cu ionii azotat, la încălzire peste 100°, o coloraţie albastră.

Ionul NO_2^- nu împiedică reacția (W. Ivanov).

14. *Hidrochinona* (în soluție sulfurică) formează cu ionul azotat o coloraţie galbenă-brună. Ionul NO_2^- nu împiedică reacția, pe cînd ionii Cl^-, Br^-, J^- o împiedică.

15. *Antipirina* formează cu azotaţii, în mediu de acid sulfuric concentrat, nitroantipirina, de culoare roşie-intensă.

Reacţia se execută astfel: la un volum de soluţie de analizat se adaugă 1/2 volum de antipirină şi $1\frac{1}{2}$ — 2 volume acid sulfuric concentrat. Se amestecă cu atenţie.

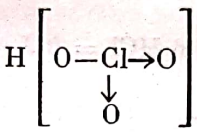


16. *Zincul metalic + α-naftilamina + acid sulfanilic*, în mediu acetic, formează cu ionul azotat o coloraţie roşie. Reacţia se datoreşte de fapt ionului azotit, ionul azotat fiind redus de hidrogenul rezultat din reacţie la azotit, care dă naştere diazoderivatului de culoare roşie.

ACIDUL CLORIC $HClO_3$

Greutatea moleculară = 84,465

Structura acidului:



Acidul cloric se cunoaşte numai în soluţie apoasă, care poate fi adusă prin evaporare în vid pînă la concentraţia de 50%; ea se prezintă sub forma unui lichid dens, incolor. Peste 40° se descompune cu explozie. Soluţia de acid cloric este un oxidant puternic.

Acidul cloric este un acid monobazic, care formează un singur fel de săruri, clorați.

Anionul ClO_3^- este incolor; sărurile lui sînt albe şi, în general, solubile în apă. Mai puţin solubile sînt $KClO_3$ ($\sim$ 0,6 moli/l), $AgClO_3$ ($\sim$ 0,6 moli/l). Clorații nu sînt agenţi oxidanţi în soluţie apoasă; acţiunea oxidantă apare numai la acidulare (acid cloric liber). În stare topită, clorații sînt oxidanți energici (cloratul de potasiu are p.t. 370°).

IONUL ClO_3^-

Reacţii pe cale uscată

— Clorații se descompun prin încălzire la aproximativ 400°, cu eliberare de oxigen:

$$2\ KClO_3 = 2\ KCl + 3\ O_2$$

De fapt, reacţia decurge în două faze consecutive: la o temperatură puţin superioară punctului său de topire, cloratul de potasiu se transformă în perclorat şi clorură:

$$4\ KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\ KClO_4 \text{ (dismutaţie)}$$

Apoi, la temperatură mai ridicată, are loc descompunerea percloratului:

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2\ O_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de clorat de potasiu.

1. *Acidul sulfuric concentrat* deplasează $HClO_3$ din cloraţi şi apoi îl deshidratează cu formare de bioxid de clor:

$$KClO_3 + H_2SO_4 = HClO_3 + KHSO_4$$

$$3\ HClO_3 = HClO_4 + 2\ ClO_2 + H_2O$$

Bioxidul de clor astfel rezultat comunică soluţiei o culoare galbenă. El se poate descompune exploziv şi, de aceea, reacţia trebuie să se execute cu atenţie.

2. *Acidul clorhidric concentrat* este oxidat de cloraţi la clor elementar:

$$KClO_3 + 6\ HCl = KCl + 3\ H_2O + 3\ Cl_2$$

3. *Iodura de potasiu* nu reacţionează cu cloraţii în soluţii neutre.

Dacă reacţia se execută în mediu acid (HCl concentrat), soluţia se colorează în galben pînă la brun, din cauză că se separă iod molecular:

$$KClO_3 + 6\ KJ + 6\ HCl = 3\ J_2 + 7\ KCl + 3\ H_2O$$

4. *Sulfatul de mangan*, în mediu de *acid fosforic* şi în prezenţa *difenilcarbazidei*, dă cu cloraţii, la 60°, o coloraţie violetă.

Sensibilitatea reacţiei 1 : 1 000 000.

O reacţie asemănătoare dau ionii JO_4^- şi $S_2O_8^{2-}$.

5. *Sulfatul de anilină* dă cu cloraţii, în mediu de acid sulfuric concentrat, o coloraţie albastră-închisă (deosebire de NO_3^-).

Reacţia se execută astfel: pe o sticlă de ceasornic se pun cîteva picături de H_2SO_4 concentrat, cîteva cristale de $KClO_3$ şi cîteva picături de soluţie apoasă de sulfat de anilină.

Clorhidratul de anilină, în mediu de HCl concentrat, dă o coloraţie violetă, care trece repede în albastră.

6. Cloraţii pot fi reduşi de asemenea la cloruri, după cum urmează:

— *Hidrogenul „născînd"* reduce cloraţii în mediu acid (Zn + HCl), neutru sau bazic (aliaj Dewarda + KOH):

$$HClO_3 + 6\ H = HCl + 3\ H_2O$$

$$KClO_3 + 3\ Zn + 6\ H^+ = Cl^- + K^+ + 3\ Zn^{2+} + 3\ H_2O$$

Soluţia astfel obţinută prezintă reacţia ionului Cl^-.

— *Bioxidul de sulf* reduce cloraţii după ecuaţia:

$$KClO_3 + 3\ SO_2 + 3\ H_2O = 3\ H_2SO_4 + KCl$$

— *Sulfatul feros* reduce cloraţii după schema:

$$KClO_3 + 6\ FeSO_4 + 3\ H_2SO_4 = KCl + 3\ Fe_2(SO_4)_3 + 3\ K_2O$$

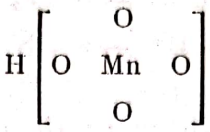
7. *Clorhidratul de brucină*, în mediu de HCl, dă cu cloraţii o coloraţie roşie. (Oxidanţii în general dau aceeaşi reacţie).

Scanned with OKEN Scanner

ACIDUL PERMANGANIC $HMnO_4$

Greutatea moleculară = 119,938

Structura acidului:



Acidul permanganic se cunoaşte numai în soluţie. Concentraţia soluţiei lui poate fi adusă pînă la 20%. Peste această concentraţie începe descompunerea acidului în MnO_2 şi oxigen.

Este un acid foarte tare, fiind complet disociat în soluţie apoasă. Gradul lui aparent de disociere în soluţie 0,1 n, măsurat cu ajutorul conductibilităţii electrice, este de 93%.

Datorită tăriei acidului permanganic, sărurile lui cu metalele alcaline nu hidrolizează practic de loc.

Acidul permanganic formează săruri solubile în apă.

Ionul MnO_4^- este colorat în violet şi sărurile lui au, evident, aceeaşi culoare.

Acidul permanganic şi sărurile lui sînt oxidanţi puternici. În funcţie de pH soluţiei iau naştere următoarele echilibre:

$$MnO_4^- + 5\,e + 8\,H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4\,H_2O. \qquad E_0 = 1{,}52\ v.$$

$$MnO_4^- + 3\,e + 2\,H_2O \rightleftarrows MnO_2 + 4\,HO^- \qquad E_0 = 0{,}57\ v.$$

$$MnO_4^- + e \rightleftarrows MnO_4^{2-} \qquad E_0 = 0{,}54\ v.$$

$$MnO_4^- + 3\,e + 4\,H^+ \rightleftarrows MnO_2 + 2\,H_2O \qquad E_0 = 1{,}67\ v.$$

IONUL MnO_4^-

Reacţii pe cale uscată

— Prin calcinare la ~ 200° permanganaţii alcalini se descompun după ecuaţia:

$$2\,KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

Reacţii pe cale umedă

1. *Acidul sulfuric concentrat* deplasează acidul permanganic din permanganaţi şi totodată îl deshidratează, cu formarea anhidridei permanganice, care nu este stabilă (atenţie la explozie):

$$2\,MnO_4^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,HMnO_4$$

$$2\,HMnO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + H_2O$$

$$Mn_2O_7 \longrightarrow 2\,MnO_3 + O$$

$$Mn_2O_7 \longrightarrow 2\,MnO_2 + 3\,O$$

2. *Reacţii de oxido-reducere.*

Ionul MnO_4^-, în mediu acid, neutru sau alcalin acţionează ca oxidant. În mediu acid acţionează prin 5 echivalenţi, în mediu neutru, slab acid sau slab alcalin prin 3 echivalenţi şi în mediu puternic alcalin printr-un singur echivalent.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul MnO_4^- este deci un oxidant energic; el oxidează toate substanțele cu potențial normal mai mic decît al său (de exemplu ionii Br^-, J^-, Cl^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, NO_2^-, $(COO)_2^{2-}$, alcoolii, H_2O_2 etc.):

$$2\ MnO_4^- + 10\ J^- + 16\ H^+ \longrightarrow 5\ J_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2S + 6\ H^+ \longrightarrow 5\ S + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

Ultima reacție explică de ce toți anionii oxigenați ai manganului sînt reduși la ion Mn^{2+}, în condițiile de lucru ale grupei a II-a analitice (H_2S la pH $\sim$ 0) și, ca urmare, la grupa a III-a se întîlnește cationul Mn^{2+}.

$$2\ MnO_4^- + 10\ Br^- + 16\ H^+ \rightleftarrows 5\ Br_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$2\ MnO_4^- + 10\ Cl^- + 16\ H^+ \rightleftarrows 2\ Mn^{2+} + 5\ Cl_2 + 8\ H_2O$$

$$MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ \rightleftarrows 5\ Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4\ H_2O$$

$$2\ MnO_4^- + 16\ H^+ + 5\ (COO)_2^{2-} = 10\ CO_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

$$2\ MnO_4^- + 5\ H_2O_2 + 6\ H^+ = 5\ O_2 + 2\ Mn^{2+} + 8\ H_2O$$

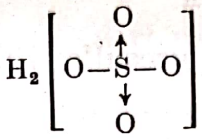
În mediu neutru, ionul MnO_4^- oxidează alcooli la aldehide și apoi la acizii corespunzători.

Scanned with OKEN Scanner

GRUPA a VI-a DE ANIONI

ACIDUL SULFURIC H_2SO_4

Greutatea moleculară = 98,076
Structura acidului:



Acidul sulfuric este un lichid uleios, incolor (poate exista în stare solidă, anhidră la 10°). Formează un amestec azeotrop (98,3% H_2SO_4), care fierbe la 338°. Este mai greu decît apa. Se dizolvă în apă cu degajare mare de căldură.

Este un acid fix. Acidul concentrat absoarbe cu aviditate vaporii de apă și de aceea se întrebuințează deseori la uscarea gazelor. Aceeași capacitate de a absorbi apa explică și carbonizarea multor substanțe organice.

Este un acid bibazic, puternic:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a_2} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$$

Formează două feluri de săruri: sulfați acizi (M^IHSO_4) și sulfați normali ($M^I_2SO_4$).

Ionul SO_4^{2-} este incolor.

Sîntem îndreptățiți să admitem că în ionul SO_4^{2-} sulful are valența VI (ar fi însă eronat să se admită existența unui ion S^{6+}).

Datorită structurii ionului SO_4^{2-}, unele săruri sînt greu solubile (de exemplu $BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$ etc.).

Ionul SO_4^{2-} formează „săruri duble" cu numeroși cationi bivalenți și trivalenți (de exemplu schönitele, alaunii). Cu unele substanțe organice avînd funcția NH_2 (de exemplu benzidina) formează săruri greu solubile.

Acidul sulfuric concentrat este un oxidant destul de puternic, mai ales la cald. El oxidează ionii J^-, Br^-, S^{2-}. Diferite metale (de exemplu Cu, Ag etc.) îl reduc de obicei la SO_2.

Scanned with OKEN Scanner

Reacţii pe cale uscată

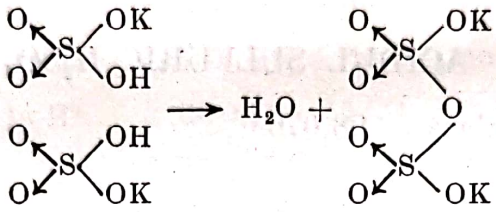
— Sulfaţii normali ai metalelor alcaline se topesc prin încălzire fără a se descompune.

Sulfaţii metalelor alcalino-pămîntoase nu se descompun decît la roşu-alb (~ 1400°);

$$CaSO_4 = CaO + SO_2 + 1/2\ O_2$$

— Sulfatul de plumb are o comportare analogă celor alcalino-pămîntoşi.

— Sulfaţii acizi ai metalelor alcaline se transformă prin încălzire la circa 300° în pirosulfaţii prin eliminarea unei molecule de apă între 2 molecule de sulfat:



Prin încălzire mai departe, pirosulfaţii se descompun cu eliberare de SO_3:

$$K_2S_2O_7 \longrightarrow SO_3 + K_2SO_4$$

— Sulfaţii metalelor grele, prin încălzire, sufăr o descompunere parţială:

$$MeSO_4 \longrightarrow SO_3 + MeO$$

Acest echilibru este deplasat spre dreapta de către o anhidridă fixă (de exemplu SiO_2); are loc atunci descompunerea completă a sulfatului:

$$MeSO_4 + SiO_2 = MeSiO_3 + SiO_3$$

— Prin încălzire pe cărbune cu un carbonat alcalin, sulfaţii se transformă în sulfuri, care vor fi puse în evidenţă prin reacţia heparului.

Reacţii pe cale umedă. Se foloseşte o soluţie de sulfat alcalin.

1. *Azotatul de argint* nu precipită ionul SO_4^{2-} din soluţii diluate de sulfaţi.

În soluţii concentrate se poate forma un precipitat alb cristalin de Ag_2SO_4:

$$SO_4^{2-} + 2\ Ag^+ = Ag_2SO_4$$

2. *Clorura de bariu* formează cu ionul SO_4^{2-} un precipitat alb de sulfat de bariu:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = BaSO_4$$

Precipitatul este practic insolubil în acizi. Se dizolvă în H_2SO_4 concentrat şi fierbinte, cînd se formează sulfat acid de bariu:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons Ba(HSO_4)_2$$

Prin diluare se reprecipită $BaSO_4$.

Reacţia cu $BaCl_2$ este împiedicată de ionii $[SiF_6]^{2-}$, F^-, SeO_4^{2-}, CrO_4^{2-} care formează şi ei săruri de bariu greu solubile.

Ionul $[SiF_6]^{2-}$ poate fi distrus prin fierbere cu NH_3, ionul SeO_4^{2-} prin reducere cu HCl concentrat.

Scanned with OKEN Scanner

Solubilizarea sulfatului de bariu se face prin dezagregare cu carbonaţi alcalini (vezi „Dizolvarea substanţelor").

3. *Acetatul de plumb* formează cu ionul SO_4^{2-} un precipitat alb cristalin, sulfat de plumb:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} = PbSO_4$$

Sulfatul de plumb, spre deosebire de cei alcalino-pămîntoşi (îndeosebi de Ba şi Sr), este solubil în hidroxizi alcalini, în acid clorhidric concentrat şi în săruri de amoniu ale acizilor organici în mediu amoniacal:

$$PbSO_4 + 4\,NaOH = Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$$

$$PbSO_4 + 4\,HCl = H_2[PbCl_4] + H_2SO_4$$

$$2\,PbSO_4 + 2\,CH_3COONH_4 + 2\,NH_4OH = O\begin{matrix}Pb-OOC-CH_3\\Pb-OOC-CH_3\end{matrix} + 2(NH_4)_2SO_4 + H_2O$$

Este solubil şi în H_2SO_4 concentrat, cu formare de sulfat acid de plumb:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 = Pb(HSO_4)_2$$

4. *Benzidina* în soluţie de CH_3COOH diluat, formează cu sulfaţii un precipitat alb de sulfat de benzidină $[C_6H_4NH_3]_2SO_4$. Reacţia se execută în soluţii neutre sau slab acide.

Împiedică reacţia ionii: Fe^{3+}, Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, F^-, $[SiF_6]^{2-}$

5. *Ionul* SO_4^{2-} decolorează rodizonatul de bariu de culoare roşie.

Rodizonatul de sodiu formează cu ionul Ba^{2+} un precipitat roşu de rodizonat de bariu, practic insolubil în acid clorhidric:

$$\begin{matrix}CO-CO-C-ONa\\|\quad\quad\|\\CO-CO-C-ONa\end{matrix} + BaCl_2 = \begin{matrix}CO-CO-C-O\\|\quad\quad\|\\CO-CO-C-O\end{matrix}\!\!>Ba + 2\,NaCl$$

La adăugarea unei soluţii de sulfat, precipitatul roşu se decolorează prin formarea sulfatului de bariu, care este mai greu solubil decît rodizonatul de bariu.

Sau se poate face următoarea probă: la soluţia unui sulfat se adaugă întîi rodizonat de sodiu şi apoi o soluţie conţinînd ionul Ba^{2+}; se formează un precipitat alb de $BaSO_4$ şi nu unul roşu de rodizonat de bariu, produsul de solubilitate al celui dintîi fiind mai mic decît al celui de al doilea.

ACIDUL FLUORHIDRIC HF

Greutatea moleculară = 20,008.

Raza ionului F^- = 1,33 Å

În combinaţiile hidrogenate, fluorul reacţionează ca element monovalent cu valenţă negativă.

Acidul fluorhidric este un lichid incolor, fumegător, cu p.f. 19°, 4.

Amestecul azeotrop pe care-l formează cu apa are punctul de fierbere 120° (conc. 36%) (Nekrasov indică p.f. 112°).

În soluţii diluate, acidul fluorhidric se disociază după ecuaţia:

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^- \qquad K_a = 7 \cdot 10^{-4}$$

Scanned with OKEN Scanner

În soluții concentrate, pe lîngă echilibrul de disociere electrolitică de mai sus, ia naștere și echilibrul:

$$F^- + HF \rightleftarrows HF_2^-$$

$$K = \frac{[HF_2^-]}{[HF] \cdot [F^-]} = 6$$

ceea ce arată că, în asemenea soluții, ionul HF_2^- se găsește într-o concentrație mai mare decît ionul F^-. Aceasta, pe lîngă structura electronică a ionului F^- și mărimea razei lui, dă seama de o serie de proprietăți ale acidului fluorhidric.

Astfel, HF este un acid de tărie mjlocie (gradul de disociere în soluție 0,1 n este 10%), formează fluoruri acide (ionul HF_2^- comportîndu-se ca un fel de acid bibazic). Legătura H—F este caracterizată prin distanța 0,92 Å și o polaritate destul de mare (0,45); de aci tendința foarte accentuată a HF de a se asocia prin punți de hidrogen H—F.... H—F (legătura F..... H este mai stabilă decît legătura dintre atomii de hidrogen în moleculele apei).

Acidul fluorhidric formează produși de adiție cristalizați cu unele fluoruri alcaline (de exemplu HF. KF).

Acidul fluorhidric în stare lichidă (pur) se aseamănă cu apa (constanta dielectrică avînd aceeași valoare, 84 la 0°); dizolvă unii neelectroliți (glucoza: $C_6H_{12}O_6 + HF \rightleftarrows [C_6H_{12}O_6H]^+ + F^-$)

Este singurul acid care dizolvă SiO_2:

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

Fluorurile alcaline și fluorura de argint sînt solubile în apă (deosebire de același fel de săruri ale celorlalți hidracizi halogenați); cele ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt greu solubile (deosebire de sărurile corespunzătoare ale HCl, HBr, HJ) și fluorurile metalelor grele de asemenea.

Acidul fluorhidric formează numeroși complecși, unii dintre ei destul de stabili (exemplu $[BF_4]^-$, $[AlF_6]^{3-}$, $[BeF_4]^{2-}$, $[FeF_5]^{2-}$, $[SiF_6]^{2-}$).

Fluorul elementar este cel mai puternic oxidant cunoscut ($E_0 = 2{,}87$ v); el oxidează ionul SO_4^{2-} la ion $S_2O_8^{2-}$, ionul Ag^+ la ion Ag^{2+}.

Ionul F^- nu are practic caracter reducător; el nu poate fi oxidat decît de curentul electric (oxidare anodică).

IONUL F^-

Reacții pe cale uscată.

— Fluorurile alcaline nu se descompun prin calcinare; sînt însă ușor volatile la temperaturi ridicate.

Fluorurile acide prin încălzire pun în libertate HF:

$$KHF_2 \longrightarrow KF + HF$$

— Fluorurile greu solubile se transformă prin calcinare cu carbonați alcalini în fluoruri alcaline:

$$CaF_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows 2\ NaF + CaCO_3$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a deplasa echilibrul spre dreapta se amestecă cu SiO_2; se formează atunci fluorosilicatul:

$$CaCO_3 + NaF + 4\,SiO_2 = Na_2[SiF_6] + 2\,Na_2SiO_3 + CaSiO_3 + CO_2$$

Reacții pe cale umedă

1. *Acidul sulfuric* concentrat deplasează acidul fluorhidric din fluoruri, la cald:

$$2\,F^- + H_2SO_4 = 2\,HF + SO_4^{2-}$$

Acidul fluorhidric deplasat atacă sticla; acidul fluorhidric reacționează cu SiO_2 (care intră în compoziția sticlei) formînd tetrafluorură de siliciu volatilă:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiF_4 + 2\,H_2O$$

Ca urmare a distrugerii particulelor de SiO_2 de pe suprafața ei, sticla devine mată.

Cu un exces de HF, tetrafluorura de siliciu formează acid hexafluorosilicic $H_2[SiF_6]$ solubil în apă.

Reacția se execută astfel: într-o capsulă de platină se pune fluorura și acid sulfuric concentrat. De altă parte, se așterne pe o sticlă de ceas un strat de parafină sau de ceară (pe care HF nu le atacă), lăsînd locuri neacoperite. Apoi se acoperă capsula cu sticla de ceas și se încălzește pe baia de apă. Acidul fluorhidric deplasat atacă sticla în locurile neacoperite cu parafină sau cu ceară.

Reacția este sensibilă, dar este împiedicată în prezența boraților.

2. *Azotatul de argint* nu precipită ionul F^- (deosebire de cloruri, bromuri, ioduri).

Ionul F^- este foarte puțin deformabil și sub acțiunea polarizantă a ionului Ag^+ (acțiune reciprocă) nu se produce o deformare suficientă pentru a se forma un precipitat.

3. *Clorura de bariu* formează cu ionul F^- un precipitat alb, voluminos, de fluorură de bariu (deosebire de ionii Cl^-, Br^-, J^-):

$$2\,F^- + Ba^{2+} = BaF_2$$

Precipitatul este solubil în HNO_3, HCl, la cald:

$$BaF_2 + 2\,H^+ = 2\,HF + Ba^{2+}$$

Este de asemenea solubil în clorură de amoniu, la cald:

$$BaF_2 + 2\,NH_4Cl = 2\,NH_4F + BaCl_2$$

4. *Clorura de calciu* formează cu ionul F^- un precipitat alb gelatinos de fluorură de calciu:

$$2\,F^- + Ca^{2+} = CaF_2$$

Precipitatul este solubil în acizi minerali, la cald.

5. *Clorura ferică* formează cu fluorura de sodiu (ionul F^-) un complex ferihexafluorosodic:

$$6\,NaF + FeCl_3 = Na_3[FeF_6] + 3\,NaCl$$

Scanned with OKEN Scanner

Complexul este distrus de HCl diluat, precum și de hidroxizii alcalini și amoniac:

$$[FeF_6]^{3-} + 6\ H^+ = Fe^{3+} + 6\ HF$$

$$[FeF_6)^{3+} + 3\ HO^- = Fe(OH)_3 + 6\ F^-$$

6. *Hidroxidul de aluminiu* formează cu ionul F^- un complex:

$$6\ F^- + Al(OH)_3 = [AlF_6]^{3-} + 3\ HO^-$$

Soluția devine puternic bazică.

Reacția se execută astfel: se precipită hidroxidul de aluminiu din soluția unei sări de aluminiu cu un hidroxid alcalin, apoi se spală bine precipitatul, pînă cînd reacția apelor de spălare devine aproape neutră și se adaugă o soluție neutră de fluorură. Se formează complexul și soluția devine puternic bazică (înroșește fenolftaleina).

7. *Acetatul de zirconiu* formează cu ionul F^- un precipitat alb de fluorură de zirconiu. Acesta este solubil în prezența unui exces de ion F^-, formînd un complex foarte stabil $[ZrF_6]^{2-}$, incolor. Pe această proprietate se bazează reacția următoare:

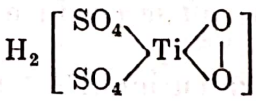
Ionul Zr^{4+} formează cu alizarinsulfonatul de sodiu un lac roșu-violet, foarte stabil. Dacă se toarnă o soluție de fluorură alcalină peste acest lac, culoarea trece în galbenă (culoarea alizarinsulfonatului), din cauza complexării ionului Zr^{4+} cu ionul F^-.

Reacția prezintă importanță mai ales la identificarea fluorurilor în apele de băut.

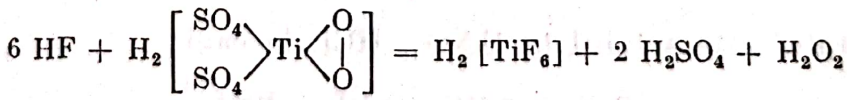
Ionii BO_3^{3-}, PO_4^{3-}, MnO_4^{2-} WO_4^{2-}, Fe^{3+} Ti^{4+} împiedică reacția.

8. *Acidul titanilsulfuric.*

Dacă la o soluție de sare de titan, puternic acidulată, se adaugă peroxid de hidrogen, apare o coloratie galbenă-portocalie de acid titanilsulfuric.



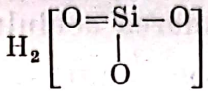
La adăugarea unei soluții de fluorură, culoarea dispare datorită formării complexului $[TiF_6]^{2-}$ incolor:



GRUPA A VII-a DE ANIONI

ACIDUL SILICIC H_2SiO_3

Greutatea moleculară = 78,106
Structura acidului:



Acidul silicic se prezintă sub forma unui gel, care reţine o cantitate mare de apă: $(SiO_2)_x \cdot (H_2O)_y$. S-au putut stabili pînă astăzi următoarele formule pentru acidul silicic:

H_2SiO_3	— acidul metasilicic
$H_2Si_2O_5$	— acidul bimetasilicic
H_4SiO_4	— acidul ortosilicic
$H_6Si_2O_7$ $H_{10}Si_2O_9$	acizi polisilicici

Cînd se acidulează o soluţie apoasă de silicat de sodiu, se pune în libertate acidul metasilicic. Acesta este un acid foarte slab:

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows H^+ + HSiO_3^- \qquad K_{a_1} = 3 \cdot 10^{-10}$$

$$HSiO_3^- \rightleftarrows H^+ + SiO_3^{2-} \qquad K_{a_2} = 10^{-12}$$

De aceea acidul silicic este pus în libertate din sărurile lui chiar de acizii slabi, cum este acidul carbonic.

Sărurile acidului silicic sînt, în cea mai mare parte, greu solubile. Silicaţii alcalini în soluţii apoase sînt puţin stabili; ei hidrolizează puternic:

$$SiO_3^{2-} + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,HO^- + \underbrace{H_2SiO_3}_{SiO_2 \cdot H_2O}$$

De altminteri, constanta corespunzătoare primei trepte de disociere a acidului silicic a fost apreciată pentru prima oară din hidroliza silicatului de sodiu.

Se cunosc diferiţi heteropoliacizi care pot fi consideraţi ca provenind de la $SiO_2 \cdot 4H_2O$ (hidratat ipotetic), în care oxigenul este înlocuit cu grupele

$W_2O_7^{2-}$, $Mo_2O_7^{2-}$, $V_2O_6^{2-}$ (De exemplu, acidul silicomolibdenic are formula $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$).

Acidul silicic formează cu HF acidul fluorosilicic $H_2[SiF_6]$.

Complecşii sînt puţin stabili.

IONUL SiO_3^{2-}

Reacţii pe cale uscată

— Prin calcinarea pe cărbune a silicaţilor în amestec cu carbonat de sodiu, rămîne un rezidiu greu fuzibil. Acesta tratat cu 1—2 picături de azotat de cobalt şi calcinat mai departe formează o masă albastră caracteristică.

Reacţii pe cale umedă

1. *Silicaţii solubili* hidrolizează puternic; soluţia lor apoasă are o reacţie puternic bazică:

$$SiO_3^{2-} + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + 2\,HO^-$$

Acizii minerali (şi chiar acidul acetic) deplasează complet echilibrul hidrolitic spre dreapta, cu formarea acidului silicic, precipitat voluminos:

$$SiO_3^{2-} + 2\,H^+ = H_2SiO_3$$

La rece, o parte din acidul silicic rămîne sub formă de sol. Prin acidulare mai puternică şi încălzire se formează gelul de acid silicic, mai sărac în apă.

Precipitarea acidului silicic poate fi determinată şi de sărurile care în soluţie au reacţie acidă (NH_4Cl, NH_4NO_3 etc.):

$$2\,NH_4^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,NH_4OH$$

$$SiO_3^{2-} + 2\,H^+ = H_2SiO_3$$

$$SiO_3^{2-} + 2\,NH_4^+ + 2\,H_2O = H_2SiO_3 + 2\,NH_4OH$$

2. *Azotatul de argint* formează cu ionul SiO_3^{2-} un precipitat galben de silicat de argint:

$$SiO_3^{2-} + 2\,Ag^+ = Ag_2SiO_3$$

Precipitatul este solubil în amoniac şi în acid azotic diluat.

3. *Clorura de bariu* formează cu ionul SiO_3^{2-} un precipitat alb de silicat de bariu:

$$SiO_3^{2-} + Ba^{2+} = BaSiO_3$$

Precipitatul este descompus de acizii minerali, cu depunerea acidului silicic:

$$BaSiO_3 + 2\,H^+ = Ba^{2+} + H_2SiO_3$$

4. *Molibdatul de amoniu* în soluţie acidă, prin tratare cu un silicat alcalin, formează silicomolibdatul de amoniu de culoare galbenă:

$$SiO_3^{2-} + 22H^+ + 12(NH_4)_2MoO_4 = (NH_4)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6] + 9H_2O + 20NH_4^+$$

Reacţia este împiedicată de ionii PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} care dau produşi asemănători.

Scanned with OKEN Scanner

5. *Reacţia albastrului de molibden.* O soluţie conţinînd silicomolibdatul de amoniu se tratează cu HCl diluat picătură cu picătură pînă la reacţie slab acidă; apoi se adaugă la rece o soluţie alcalină proaspăt preparată de stanit; apare o coloraţie albastră intensă (albastrul de molibden). În locul clorurii stanoase se poate folosi benzidina, care este oxidată de acidul silicomolibdenic la forma chinoidică albastră, formîndu-se totodată şi albastrul de molibden ($MoO_3 \cdot Mo_2O_5 \cdot H_2O$).

Acizii fosfo- şi arsenomolibdenic dau o reacţie asemănătoare. De aceea reacţia trebuie executată în absenţa ionilor PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}.

6. *Acidul fluorhidric* formează cu silicaţii tetrafluorura de siliciu:

$$H_2SiO_3 + 4\ HF = SiF_4 + 3\ H_2O$$

Fluorura hidrolizează, tulburînd soluţia din cauza formării acidului silicic:

$$SiF_4 + 3\ H_2O \rightleftharpoons H_2SiO_3 + 4\ HF$$

7. *Silicaţii insolubili în apă* se pot aduce în soluţie, fie prin dizolvare în acizi (zooliţi, cimenturi etc.), fie prin tratare cu carbonaţi alcalini, HF, sau alt dezagregant.

În primul caz, substanţa de cercetat pulverizată se amestecă cu HCl diluat, se evaporă pe baia de apă pînă la sec, se lasă în repaus 10—15 minute, se tratează rezidiul cu apă fierbinte şi se filtrează. Pe filtru rămîne silicea, iar în filtrat trec diferiţii cationi. Se spală bine precipitatul şi se fac reacţiile pentru SiO_2.

La dezagregarea cu carbonaţi alcalini se procedează în felul următor: substanţa fin pulverizată se amestecă cu carbonat de sodiu calcinat (sau amestec echimolecular de Na_2CO_3 şi K_2CO_3) luat de 4—6 ori mai mult decît silicatul; se aduce într-un creuzet de platină şi se calcinează cu atenţie în flacăra oxidantă, timp de 10—20 de minute. Masa topită se lasă să se răcească, apoi se aduce într-un vas cu apă rece. Se tratează cu HCl pînă nu se mai degajă CO_2, apoi se cercetează silicea după ce a fost adusă în soluţie cu HF.

Dezagregarea cu HF se face de obicei atunci cînd se urmăreşte determinarea metalelor alcaline, bariului etc. din silicaţi.

În acest caz se procedează astfel: substanţa pulverizată se aduce într-o capsulă de platină, se amestecă cu acid sulfuric concentrat (2 ml) şi acid fluorhidric (5 ml) şi se evaporă pe baia de apă pînă nu se mai percepe mirosul de HF. Se mai adaugă 5 ml acid fluorhidric şi se evaporă din nou, întîi pe baia de apă, apoi pe baia de nisip pînă la îndepărtarea H_2SO_4. Se lasă reziduul să se răcească şi se tratează cu apă; în soluţia obţinută se fac reacţiile pentru cationii alcalini, Ba^{2+} etc.

Scanned with OKEN Scanner

SISTEMATICA ANALIZEI

ANALIZA GENERALĂ

(MERSUL SISTEMATIC AL ANALIZEI)

După cum se știe, obiectul analizei chimice, în general, este de a determina componenții elementari ai unei substanțe sau ai unui amestec de substanțe.

Prin analiza calitativă se poate cunoaște numai felul componenților, iar prin analiza cantitativă se poate determina proporțiile acestor componenți.

Deși analiza chimică este divizată în două părți, acestea se completează una pe alta, constituind un tot, pentru că orice analiză cantitativă trebuie să fie precedată de analiza calitativă a materialului de analizat, chiar dacă nu interesează cantitativ decît o parte sau numai unul singur dintre elementele componente. Aceasta, deoarece trebuie să se cunoască întîi elementele din care este constituită substanța pentru a ști dacă ele formează o parte fundamentală sau se găsesc sub formă de impurități.

Evident că de rezultatul acestor cercetări calitative va depinde întotdeauna și alegerea metodei de analiză cantitativă.

Analiza chimică calitativă se practică asupra substanțelor solide (o substanță solidă nemetalică sau un metal sau un aliaj), asupra unei soluții sau a unui gaz.

În toate cazurile, substanța dată spre analiză se împarte în două porțiuni, una pentru analiza propriu-zisă și alta pentru control (contraanaliză).

Prima porțiune se împarte la rîndul ei în trei porțiuni care servesc pentru:

— probele preliminare;
— cercetarea cationilor;
— cercetarea anionilor.

Orice analiză începe cu probele preliminare, acestea putînd da indicații deosebit de prețioase pentru simplificarea mersului ulterior al analizei.

Probele preliminare dau indicații atît în ce privește prezența cationilor, cît și a anionilor.

Probele preliminare se fac cu substanță fin pulverizată.[1]

---

[1] În cazul cînd substanța de analizat este o soluție, pentru executarea probelor preliminare se folosește rezidiul rămas după evaporarea soluției la sec.

Scanned with OKEN Scanner

Probele preliminare obișnuite sînt:
— examenul organoleptic;
— proba volatilității;
— încălzirea pe cărbune;
— perla;
— culoarea în flacără;
— probe cu H_2SO_4 diluat și concentrat, $H_2SO_4 + C_2H_5OH$;
— probe prin reacții redox;
— dizolvarea substanței.

Examenul organoleptic furnizează uneori indicații foarte utile cu privire la natura substanței de analizat, prin culoarea, mirosul și gustul ei, prin forma cristalelor sau prin aspectul ei amorf.

La efectuarea examenului organoleptic, analistul se poate ajuta de diferite instrumente ca de exemplu: lupa, microscopul etc. (se poate deci efectua un examen macroscopic și unul microscopic).

Pentru a avea o indicație în ceea ce privește natura materialului de analizat (substanță unitară sau amestec de substanțe), se pune puțină substanță pe o hîrtie lucioasă și se face să lunece prin cîteva mișcări de translație — bruște; în aceste condiții, substanțele se separă de obicei după greutatea lor specifică.

Substanțele sînt, în general, incolore sau albe.

Sînt colorate în:

negru: — oxizii: de plumb (II), cupru (II), bismut (III), fier, mangan, nichel, cobalt, staniu (IV)[1], staniu (II)[2]

brun:
- — sulfurile: de mercur, cupru, plumb, argint, fier.
- — sulfurile: de staniu (II), bismut (brun-negru).
- — alte săruri: ferocianura de cupru, argint, mangan, cobalt, cromatul de cupru.

roșu:
- — oxizii: Pb_3O_4, Cu_2O, oxid de fier (calcothar), anhidrida cromică, oxidul mercuric.
- — sulfurile: mercurică — cea naturală.
- — alte săruri: iodura mercurică

roz: — sărurile de cobalt bivalent și mangan bivalent (hidratate); cele anhidre sînt cenușii-pămîntoase.

roșu-brun: — fericianurile de mercur, argint, magnan, cobalt.

portocaliu: — sulfurile de stibiu.

galben:
- — oxizi: PbO, HgO;
- — sulfuri: CdS, SnS_2, As_2S_3, As_2S_5;
- — alte săruri: cromații alcalini, de bariu, de plumb, de zinc; fericianura de zinc, oxalatul feros.

verde:
- — oxizi: oxidul de crom;
- — săruri: săruri feroase hidratate (cele anhidre sînt albe), unele săruri de cupru hidratate, sărurile de nichel, manganații;

albastru: — sărurile de cupru, ferocianura ferică, fericianura feroasă.

violet-brun: permanganații, alaunul de crom.

---

[1] SnO_2 de sinteză este alb, cel natural este negru.

[2] Culoarea SnO variază în funcție de metoda folosită la preparare. Poate fi negru, albastru, verde-oliv sau chiar roșu. Cea mai stabilă culoare este cea verde.

Scanned with OKEN Scanner

Este de remarcat că substanțele sînt colorate atunci cînd conțin ioni coloraţi, sau cînd sînt formate din ioni incolori, dar ușor deformabili (de exemplu, PbJ_2, HgO, etc.).

După cum se vede, examenul organoleptic dă indicaţii atît cu privire la prezența cationilor, cît și a anionilor. Dintre celelalte probe preliminare, indicaţii asemănătoare dă și proba volatilității, iar proba pe cărbune, perla, culoarea în flacără servesc pentru punerea în evidență a cationilor și acestea, inclusiv proba volatilităţii, se găsesc descrise la capitolul „Operaţii în analiză".

PROBELE PRELIMINARE PENTRU ANIONI

Unii anioni pot fi puși în evidență cu destulă ușurință prin proprietățile acizilor corespunzători, mai ales cînd acidul este ușor de recunoscut prin volatilitatea sau nestabilitatea lui.

Pentru anioni se execută următoarele probe preliminare:

— proba cu acid sulfuric: — H_2SO_4 2n
— H_2SO_4 concentrat
— H_2SO_4 concentrat + C_2H_5OH

— proba prin reacţii redox cu KJ, J_2, $KMnO_4$.

Proba cu H_2SO_4 2n. Se tratează aproximativ 0,1 g substanță cu cîteva picături de H_2SO_4 2n și se observă fenomenele care se produc întîi la rece, apoi la cald.

Se pot degaja:

a) *la rece*

gaze incolore: — fără miros: oxigen, din peroxizi alcalini și alcalino-pămîntoși;
CO_2, din carbonaţi, cianaţi (cu efervescență):
— cu miros de ouă stricate: H_2S, din sulfuri solubile;
— cu miros înecăcios de sulf ars: SO_2: din sulfiţi solubili;
din tiosulfaţi (cu separare de sulf);
— cu miros de migdale amare: HCN, din cianuri (din $Hg(CN)_2$ nu se degajă HCN).

gaze colorate: — cu miros înecăcios: NO_2, din azotiţi

b) *la cald*

Încălzirea favorizează pe de o parte degajarea gazelor formate în reacţiile ce au loc la rece, iar pe de altă parte favorizează producerea de noi reacţii a căror viteză o mărește.

Astfel, HCN se formează prin descompunerea cianurilor la rece, iar la cald el se formează și prin descompunerea fero- și fericianurilor solubile.

La cald se degajă miros de oțet (CH_3COOH) prin descompunerea acetaţilor, precum și miros de clor, gaz galben-verzui, cu miros sufocant, prin descompunerea hipocloriților.

Proba cu H_2SO_4 concentrat. Această probă se execută într-o eprubetă uscată cu 0,1—0,3 g substanță, peste care se toarnă cu precauție, în porțiuni mici, 3—4 ml H_2SO_4 concentrat. Se observă schimbările care au loc și produșii care se degajă întîi la rece, apoi la cald.

Scanned with OKEN Scanner

Gaze incolore: — vapori fumegători cu miros înţepător: HCl, din cloruri.

— gaz care tulbură apa de barită: CO_2, din carbonaţi şi diferite substanţe organice.

— gaz care arde cu o flacără albastră: CO, din oxalaţi, cianaţi, ferocianuri etc.

— gaz cu miros înecăcios de sulf ars: SO_2 — din sulfiţi (fără separare de sulf);
— din tiosulfaţi (cu separare de sulf).

— vapori fumegători cu miros picant, tulburînd apa: SiF_4, din fluoruri.

— vapori cu miros de oţet: CH_3COOH: din acetaţi.

Gaze colorate: — galben-verzui, cu miros sufocant, albăstrind o hîrtie îmbibată cu iodură alcalină şi amidon: Cl_2, din cloruri, în prezenţa substanţelor oxidante.

— galben, cu miros de clor, care la încălzire explodează: ClO_2, din cloraţi.

— vapori bruni, cu miros sufocant: Br_2, din bromuri.

— vapori violeţi, cu miros caracteristic: J_2, din ioduri [în cantitate mare se depune iodul solid care prin încălzire se volatilizează (vapori violeţi)].

— vapori violeţi: Mn_2O_7, din permanganaţi (la încălzire are loc o descompunere cu explozie).

— vapori bruni, cu miros sufocant: NO_2, din azotiţi şi azotaţi.

Proba cu H_2SO_4 concentrat şi cu alcool serveşte pentru identificarea H_3BO_3 şi CH_3COOH.

Pentru cercetarea H_3BO_3 se procedează astfel: într-o capsulă se pune puţină substanţă solidă, alcool etilic (sau metilic), se agită cu o baghetă, apoi se adaugă cu precauţie H_2SO_4 concentrat şi lichidul se aprinde. În prezenţa boraţilor, lichidul arde cu o flacără verde caracteristică (ortoboraţii de etil şi de metil sînt volatili).

Pentru cercetarea ionului CH_3COO^-, proba se execută astfel: într-o eprubetă uscată se amestecă puţină substanţă cu alcool etilic şi se adaugă cu atenţie H_2SO_4 concentrat; se formează esterul (acetat de etil), care se recunoaşte după mirosul său caracteristic de fructe verzi.

Scanned with OKEN Scanner

Probe prin reacţii redox

Aceste probe servesc la punerea în evidenţă a anionilor cu caracter oxidant sau reducător.

Ele se execută, de preferinţă, după îndepărtarea metalelor grele cu carbonat de sodiu (vezi mai departe).

Iodura de potasiu permite punerea în evidenţă a anionilor cu caracter oxidant; soluţia se colorează în brun datorită separării iodului (se poate adăuga $CHCl_3$, cînd stratul cloroformic se colorează în violet).

Pot oxida anionul J^- următorii anioni:

$$NO_2^-,\ MnO_4^-,\ MnO_4^{2-},\ CrO_4^{2-},\ Cr_2O_7^{2-},\ AsO_4^{3-},\ ClO^-,\ ClO_3^-,\ ClO_2^-,\ BiO_3^-,\ JO_3^-,\ S_2O_8^{2-},\ [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Anionii reducători se pun în evidenţă cu o soluţie de iod (cei puternic reducători) şi cu $KMnO_4 + H_2SO_4$ (cei slab reducători).

Soluţia de iod este decolorată de ionii:

$$S^{2-},\ SO_3^{2-},\ NO_2^-,\ S_2O_3^{2-},\ AsO_3^{3-}.$$

Soluţia de $KMnO_4$ este decolorată de ionii:

$$S^{2-},\ SO_3^{2-},\ S_2O_3^{2-},\ NO_2^-,\ AsO_3^{3-},\ Cl^-,\ Br^-,\ SCN^-,\ CN^-\ \text{etc.}\ ^1$$

Pe baza rezultatelor obţinute la probele preliminare, care dau indicaţii cu privire la mijloacele de utilizat pentru aducerea substanţei de analizat în soluţie, se trece la dizolvarea substanţei (vezi „Dizolvarea substanţelor"), analiza cationilor pe grupe şi subgrupe.

---

[1] Pentru unii anioni sînt suficiente numai probele preliminare (de exemplu S^{2-}, NO_2^-, CH_3COO^- etc.).

Scanned with OKEN Scanner

SEPARAREA CATIONILOR

Înainte de a începe analiza propriu-zisă a cationilor se cercetează ionul NH_4^+, a cărui prezență în substanța de analizat ar fi imposibil de recunoscut ulterior, din cauză că acest ion este introdus cu anumiți reactivi, în cursul analizei sistematice a cationilor.

Se procedează în felul următor: se pune într-un creuzet o porțiune din substanța de analizat, se adaugă puțin CaO (sau NaOH) și se umezește amestecul cu cîteva picături de apă. Au loc reacțiile:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$2NH_4^+ + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + 2H_2O + Ca^{2+}$$

Amoniacul astfel format se degajă și poate fi recunoscut:

— prin mirosul său caracteristic;

— formează un fum alb de clorură de amoniu cu acidul clorhidric concentrat (se ține la gura creuzetului o baghetă de sticlă înmuiată în HCl concentrat);

— înnegrește o hîrtie de filtru îmbibată cu o soluție de azotat mercuros, ținută la gura creuzetului (vezi reacția la cationul Hg_2^{2+});

— albăstrește hîrtia roșie de turnesol, umezită și ținută la gura creuzetului.

După executarea probei pentru ionul NH_4^+, se trece la separarea cationilor pe grupe și subgrupe și apoi la identificarea lor.

Pentru a pune în evidență prezența unei anumite grupe de cationi, se ia o mică porțiune din soluția de analizat și se încearcă precipitarea cu reactivul de grupă în condițiile respective.

Dacă această probă este pozitivă (numai în acest caz), se trece la tratarea întregii cantități de soluție cu reactivul de grupă.

De exemplu, se fac trei probe consecutive și se constată că în soluția de analizat nu se formează nici un precipitat la tratare cu HCl diluat (reactivul grupei I), și cu H_2S (reactivul grupei a II-a) dar precipitarea se produce cu $(NH_4)_2S$ (reactivul grupei a III-a). În acest caz, întreaga cantitate de soluție de analizat se tratează în condițiile grupei a III-a și operațiile se continuă după metoda clasică de analiză calitativă.

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA ACIDULUI CLORHIDRIC (GRUPA I ANALITICĂ)

În cazul cînd proba preliminară (vezi mai sus) a arătat prezenţa cationilor grupei I, soluţia de analizat se tratează cu HCl diluat, adăugat picătură cu picătură sub agitare continuă.

Se lucrează cu HCl diluat, deoarece la o concentraţie mai mare de acid în soluţie cationii acestei grupe ar putea să formeze complecşi solubili (vezi reacţiile cationilor Ag^+ şi Pb^{2+}) şi rezultatele analizei ar fi eronate.

Agitarea este necesară, din cauză că de ea depinde (în mare măsură) mărimea particulelor precipitatului şi respectiv solubilitatea lor (precipitatele grăunţoase sînt cele mai puţin solubile, iar cristalele mici sînt mai solubile decît cele mari).

În condiţiile de mai sus, precipită cationii Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} sub formă de cloruri. Se întrebuinţează acidul clorhidric în mic exces pentru ca precipitarea acestora să fie completă, fapt care se constată:

— fie lăsînd să se depună precipitatul şi adăugînd apoi 2—3 picături de acid, care nu trebuie să producă nici o tulbureală în soluţia limpede;

— fie filtrînd o porţiune din soluţia limpede şi adăugînd 1—2 picături de acid.

Pentru a separa mai uşor precipitatul prin filtrare, acesta se aglomerează prin agitare sau prin uşoară încălzire, urmată de răcire (răcirea este necesară pentru că clorura de plumb este solubilă la cald).

După ce precipitarea s-a efectuat complet, se aduce precipitatul pe un filtru umezit şi se spală cu o soluţie preparată din un volum HCl şi 10 volume apă distilată, cu scopul de a îndepărta eventualele impurităţi reţinute de precipitat şi pentru a împiedica dizolvarea clorurii de plumb, care este practic insolubilă în apă acidulată cu HCl (electrolit cu ion comun).

După spălare, precipitatul de pe filtru se tratează cu circa 10 ml apă clocotindă, cînd clorura de plumb trece în soluţie. Se repetă operaţia de 2—3 ori, culegîndu-se filtratul într-o eprubetă (operaţia se poate face şi într-o capsulă în care precipitatul este adus cu apă, apoi se fierbe şi se filtrează din nou).

În soluţia astfel obţinută se identifică ionul Pb^{2+}, după cum urmează:

— prin răcirea soluţiei se depune clorura de plumb sub formă de cristale albe, sidefoase (este de observat că, atunci cînd clorura de plumb este în cantitate mică, s-ar putea ca ea să nu reprecipite la răcirea soluţiei);

— prin tratarea unei porţiuni din soluţie cu KJ se formează un precipitat galben de PbJ_2; aceasta este solubilă la cald şi reprecipită la rece sub formă de cristale galbene-aurii;

— prin tratarea unei porţiuni din soluţie cu K_2CrO_4 se formează un precipitat galben de $PbCrO_4$, solubil în hidroxizi alcalini cu formare de plumbiţi; precipitatul este solubil, de asemenea, în acid clorhidric şi în soluţiile sărurilor de amoniu ale multor acizi organici (acetat, citrat etc.);

— prin tratarea unei porţiuni din soluţie cu H_2SO_4 diluat se formează un precipitat alb, microcristalin, de $PbSO_4$ (reacţia este mai netă în mediu alcoolic).

Precipitatul rămas pe filtru, după separarea plumbului, se mai spală de 2—3 ori cu apă fierbinte pentru îndepărtarea eventualelor urme de $PbCl_2$ şi apoi se tratează cu amoniac; clorura de argint trece în soluţie sub formă de complex diamino-argentic.

Pentru a dizolva întreaga cantitate de clorură de argint, dar în acelaşi timp pentru a nu dilua soluţia prea mult, se trece soluţia amoniacală peste precipitatul rămas pe filtru, operaţia repetîndu-se de 2—3 ori.

Dacă filtratul obţinut nu este limpede, înseamnă că nu s-a efectuat bine separarea clorurii de plumb, care la adăugarea amoniacului formează o clorură bazică coloidală:

$$PbCl_2 + NH_4OH = Pb\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + NH_4Cl$$

În acest caz, la adăugare de HNO_3 diluat, picătură cu picătură, se observă întîi dizolvarea sării bazice de plumb şi după aceea reprecipitarea AgCl din complexul aminat:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2H^+ = AgCl + 2NH_4^+$$

Pe filtru rămîne un rezidiu format din mercur metalic şi cloramidură mercurică, ca rezultat al acţiunii amoniacului asupra clorurii mercuroase (rezidiu de culoare cenuşie-neagră).

Dacă clorura de argint este în cantitate mică în raport cu clorura mercuroasă, dizolvarea în amoniac nu se mai produce. În acest caz, se urmează o altă cale, şi anume: precipitatul de AgCl şi Hg_2Cl_2 de pe filtru se aduce într-o capsulă, se tratează cu apă de brom, sau acid azotic concentrat şi se fierbe; clorura mercuroasă este oxidată la clorură mercurică solubilă (respectiv bromură mercurică şi azotat mercuric), iar pe filtru rămîne clorura de argint. Ionul mercuric se cercetează în filtrat cu unul din reactivii lui (KJ, NaOH, Cu etc.), iar clorura de argint se dizolvă în hidroxid de amoniu şi se procedează la fel ca mai sus.

Cînd oxidarea se face cu apă de brom, este necesar să se concentreze soluţia prin evaporare, pentru îndepărtarea bromului.

Unii autori recomandă ca precipitarea cationilor grupei I să se facă la cald, cînd formează cloruri greu solubile numai ionii Ag^+ şi Hg_2^{2+}. Ionul Pb^{2+} rămîne în soluţie şi se separă la grupa a II-a.

Observaţie. Precipitatul obţinut la grupa I analitică poate să nu fie format întotdeauna din clorurile cationilor acestei grupe, ci şi din alte substanţe: acizii antimonic, antimonios, stanic, clorura de antimonil, clorura de bismutil, toate aceste substanţe fiind solubile în prezenţa unui mic ex-

Scanned with OKEN Scanner

ces de acid clorhidric (întrebuințarea acidului clorhidric în mic exces la precipitarea cationilor grupei I își găsește justificarea și din acest punct de vedere), sulf provenit din tiosulfați (solubil în sulfură de carbon), sulfuri provenite din tiosăruri, acid silicic, acid boric etc.

Tabel

Separarea și identificarea cationilor grupei I a HCl

Pb^{2+} Ag^{+} Hg_2^{2+}

\+ HCl diluat picătură cu picătură în mic exces. Se filtrează

$PbCl_2$ Soluție	$AgCl$ + apă fierbinte Precipitat	Hg_2Cl_2
$PbCl_2$ se fac reacțiile pentru ionul Pb^{2+}	$AgCl$ *varianta a* + NH_3 Soluție	Hg_2Cl_2 Precipitat
	$[Ag(NH_3)_2]Cl$ + HNO_3 diluat până la reacție acidă $AgCl$	$Hg + HgNH_2Cl$ precipitat negru

varianta b

$AgCl$ Hg_2Cl_2

\+ apă de brom sau HNO_3 concentrat. Se încălzește la fierbere pentru îndepărtarea excesului de reactiv.

Precipitat	Soluție
$AgCl$ + NH_3 $[Ag(NH_3)_2]Cl$ + HNO_3 până la reacția acidă $AgCl$	$HgCl_2 + HgBr_2$ (sau $Hg(NO_3)_2$) Se fac reacțiile pentru ionul Hg^{2+}

Scanned with OKEN Scanner

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA HIDROGENULUI SULFURAT (GRUPA A II-a ANALITICĂ)

Filtratul obținut la grupa I (după precipitarea cationilor respectivi sub formă de cloruri) sau soluția obținută prin dizolvarea amestecului de săruri dat pentru analiză în cazul cînd cationii grupei I sînt absenți, se acidulează cu acid clorhidric pentru a avea o soluție cu pH $\sim$ 0 (se folosesc aproximativ 20 ml HCl 2n pentru 100 ml soluție), se încălzește la 60—70° și se introduce hidrogen sulfurat prin barbotare spre a realiza o precipitare completă (cu depunerea precipitatului în totalitate), după care se filtrează (filtratul inițial).

Pentru a verifica dacă precipitarea s-a efectuat complet, se iau într-o eprubetă circa 10 ml din filtratul inițial, se concentrează la $^1/_2$ volum, se adaugă 5 ml HCl concentrat, se încălzește la fierbere și se introduce din nou hidrogen sulfurat pînă la saturare. Formarea unui precipitat arată că arsenul pentavalent nu a fost precipitat complet (arsenul din arseniați).

Într-o altă eprubetă se iau 2—3 ml filtrat, se diluează cu un volum egal de apă, se încălzește ușor și se trece un curent de hidrogen sulfurat. Dacă se mai formează un precipitat înseamnă că soluția a fost prea acidă și că sulfurile nu au precipitat complet (îndeosebi cea de cadmiu).

Dacă se constată că precipitarea nu a fost completă și s-a găsit arsen pentavalent, filtratul inițial se concentrează la $^1/_2$ volum, se tratează cu HCl concentrat (15 ml) și se barbotează din nou H_2S pînă la saturare. Apoi, pentru a precipita complet sulfurile de cadmiu și staniu, se diluează la volum dublu cu apă, se încălzește la 60° și se trece un curent de H_2S.

După ce există siguranța că s-au precipitat complet toate elementele grupei a II-a, se trece la separarea precipitatului. Se procedează astfel: se lasă să se depună precipitatul și soluția limpede de deasupra se trece printr-o hîrtie de filtru. Se adaugă peste precipitat circa 20 ml apă hidrosulfurată și se agită cu bagheta de sticlă; după depunerea precipitatului, soluția limpede se trece prin același filtru. Operația se repetă de 3 ori. După aceea se aduce precipitatul pe filtru și se spală încă de 2—3 ori cu apă hidrosulfurată.

Filtratul, inclusiv apele de spălare, servește la cercetarea cationilor grupei a III-a, iar precipitatul la identificarea cationilor din grupa a II-a.

Precipitatul se trece într-o capsulă, se adaugă 5—10 ml polisulfură de amoniu, se agită cu o baghetă și se încălzește la circa 40°, timp de cîteva minute.

Dacă sînt prezente sulfurile de arsen, stibiu și staniu, acestea trec în soluție sub formă de tiosăruri:

$$As_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3\,AsS_4 + 3S$$
$$Sb_2S_3 + 2(NH_4)_2S_2 + (NH_4)_2S = 2(NH_4)_3SbS_4$$
$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3SbS_4 + 3S$$
$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$$
$$SnS_2 + (NH_4)_2S = (NH_4)_2SnS_3$$

iar sulfurile de Hg, Bi, Pb, Cu, Cd rămîn nedizolvate.

Se separă sulfurile insolubile prin filtrare, apoi precipitatul se spală de 2—3 ori cu o soluție călduță de polisulfură de amoniu.

Separarea sulfoacizilor. Filtratul, inclusiv lichidul de spălare, servește la identificarea arsenului, stibiului, staniului, iar precipitatul la cercetarea Hg, Bi, Pb, Cu, Cd.

— Filtratul se diluează cu apă și se tratează cu HCl 2n, adus în porțiuni mici pînă la reacție net acidă (la turnesol) și se încălzește la fierbere circa 5 minute. Au loc reacțiile:

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S + S$$
$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$
$$2(NH_4)_3SbS_4 + 6HCl = Sb_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$
$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S$$

Prin încălzire la fierbere, o parte din sulfura de staniu este redusă la sulfură stanoasă, ceea ce se poate constata prin brunificarea precipitatului.

În felul acesta se reprecipită As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2, SnS și S.

Se separă aceste sulfuri prin filtrare, se spală de 2—3 ori cu apă distilată și precipitatul se trece într-o capsulă în care se introduce HCl concentrat (circa 10—15 ml), după care se încălzește la fierbere pînă nu se mai degajă H_2S (ceea ce se poate constata cu o hîrtie de filtru îmbibată cu acetat de plumb și ținută deasupra capsulei; apariția unei pete negre de PbS arată prezența H_2S).

Au loc următoarele reacții:

$$Sb_2S_5 + 6HCl = SbCl_3 + 3H_2S + 2S$$
$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4 + 2H_2S$$
$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S$$

din care, după cum se vede, rezultă cloruri solubile, sulfura de arsen rămînînd nedizolvată. În felul acesta se realizează *separarea arsenului de stibiu și staniu.*

Se filtrează și se spală cu puțin HCl diluat și apoi cu apă fierbinte.

Precipitatul format din sulfura de arsen și sulf se trece într-o capsulă și se fierbe cu HNO_3 concentrat pînă la completa dizolvare. Apoi se continuă

Scanned with OKEN Scanner

încălzirea pînă la îndepărtarea excesului de HNO_3 (evaporare pînă aproape la sec). Au loc reacțiile:

$$3As_2S_5 + 40HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 40NO + 15H_2SO_4$$

$$3S + 6HNO_3 = 3H_2SO_4 + 6NO$$

Conținutul capsulei se ia cu circa 10 ml apă și soluția limpede obținută prin filtrare și conținînd H_3AsO_4 servește la identificarea arsenului după cum urmează:

a) O porțiune din filtrat se tratează cu NH_3 (soluția trebuie să miroasă bine a amoniac) apoi cu mixtură magneziană; se formează un precipitat alb de arseniat dublu de magneziu și amoniu.

Precipitatul de arseniat dublu de magneziu și amoniu servește apoi, după filtrare și spălare (pînă nu mai dă reacția ionului Cl^-), la proba cu azotat de argint.

Se toarnă peste precipitat soluția de azotat de argint și atunci se observă schimbarea culorii precipitatului, datorită formării arseniatului triargentic de culoare brună.

b) O porțiune din filtrat se acidulează cu HCl concentrat, se adaugă reactiv hipofosforos (reacția Bougault) și se încălzește timp de 20 de minute în baia de apă la fierbere; se formează un precipitat negru de arsen elementar.

c) O porțiune din filtrat se tratează cu acid azotic concentrat și molibdat de amoniu și se încălzește la fierbere; se formează un precipitat galben, cristalin, de arsenomolibdat de amoniu.

Soluția care conține clorurile de stibiu și staniu se evaporă la un volum mic, apoi se adaugă fier metalic (strujitură sau cuie) și se încălzește circa 20—30 de minute. Fierul deplasează stibiul, care se depune sub formă de metal (fluturași negri):

$$3Fe + 2SbCl_3 = 2Sb + 3FeCl_2$$

În același timp, clorura stanică este redusă la clorură stanoasă:

$$SnCl_4 + Fe = FeCl_2 + SnCl_2$$

Se separă stibiul prin filtrare (se păstrează filtratul pentru identificarea stanului), se spală cu o soluție de acid clorhidric și apoi se dizolvă în amestec cloro-azotic:

$$3Sb + 5HNO_3 + 15HCl = 3SbCl_5 + 5NO + 10H_2O$$

Soluția obținută se evaporă pînă aproape la sec, se ia cu puțină apă distilată, se neutralizează cu carbonat de sodiu pînă la apariția unei tulbureli, apoi se tratează cu HCl și, în această soluție, se identifică stibiul prin una din reacțiile:

a) Se trece un curent de hidrogen sulfurat printr-o porțiune din soluție, cînd se formează un precipitat roșu-portocaliu de sulfură de stibiu.

b) O porțiune din soluție se diluează cu multă apă, cînd se formează un precipitat alb de sare bazică (clorură de antimonil), solubil în acizi minerali și în acid tartric.

Staniul se identifică în filtratul obținut după separarea stibiului, în felul următor:

Se trece un curent de hidrogen sulfurat printr-o porțiune din filtrat; se formează un precipitat de sulfură stanoasă (brun-murdar).

Scanned with OKEN Scanner

O altă porțiune din filtrat se tratează cu o soluție de clorură mercurică; se formează întîi un precipitat alb de clorură mercuroasă, a cărui culoare se modifică din cauză că se separă mercur metalic.

Separarea sulfobazelor. Precipitatul care conține sulfurile de Hg, Bi, Pb, Cu și Cd se trece într-o capsulă, se adaugă circa 10 ml acid azotic (densitate 1,2) și se încălzește pînă aproape de fierbere.

În aceste condiții, sulfura de mercur nu este atacată de către acidul azotic, celelalte sulfuri trecînd sub formă de azotați.

Se separă prin filtrare sulfura de mercur (care este amestecată cu sulf), se spală cu o soluție diluată de acid azotic, după care rezidiul rămas pe filtru se trece într-o capsulă unde se tratează cu amestec cloro-azotic și se încălzește pînă la evaporarea aproape completă a soluției (în felul acesta se îndepărtează și oxizii de azot, precum și clorul molecular). Rezidiul rămas în capsulă se ia cu apă distilată și soluția obținută (care conține $HgCl_2$) servește la *identificarea mercurului* în felul următor:

a) O porțiune din soluție se tratează cu o soluție de clorură stanoasă; se formează un precipitat alb de clorură mercuroasă, care cu un exces de clorură stanoasă devine cenușiu-negru, din cauză că se separă mercur metalic.

b) O porțiune din soluție se tratează cu iodură de potasiu; se formează un precipitat roșu de iodură mercurică, solubil în exces de reactiv cu formarea complexului $K_2[HgJ_4]$, incolor.

c) Cîteva picături de soluție se aduc pe o foiță de cupru; se observă că aceasta devine albă-cenușie din cauza formării unui amalgam de cupru.

Identificarea plumbului. Filtratul care conține azotații de Pb, Bi, Cu, Cd (obținut după îndepărtarea sulfurii de mercur), se încălzește pînă la îndepărtarea completă a hidrogenului sulfurat (ceea ce se poate verifica cu o hîrtie de filtru îmbibată cu acetat de plumb). Se ia o porțiune mică din filtrat și se tratează cu acid sulfuric diluat; în prezența plumbului se formează un precipitat alb de sulfat de plumb. Dacă proba pentru plumb este pozitivă, se ia în lucru întreaga cantitate de soluție, care se concentrează la un volum mic și se tratează apoi cu acid sulfuric diluat. Dacă nu apare imediat un precipitat, se lasă să se răcească și se adaugă un volum egal de alcool; în aceste condiții, plumbul precipită cantitativ sub formă de sulfat. Se filtrează. Sulfatul de plumb rămas pe filtru se dizolvă într-o soluție amoniacală de acetat de amoniu și cu această soluție se execută reacțiile de identitate pentru plumb (vezi reacțiile ionului Pb^{2+}).

Separarea bismutului. Filtratul, obținut după separarea sulfatului de plumb, se tratează cu amoniac (soluția trebuie să miroasă bine a amoniac). În aceste condiții precipită bismutul sub formă de sulfat bazic, iar cuprul și cadmiul trec în soluție sub formă de complecși amoniacali:

$$Bi_2(SO_4)_3 + 4NH_4OH = (BiO)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

$$2CuSO_4 + 2NH_4OH = Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6NH_3 = 2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$$

$$CdSO_4 + 2NH_4OH = Cd(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4](OH)_2$$

Se separă sarea bazică de bismut prin filtrare, se spală cu apă distilată fierbinte și se dizolvă în acid clorhidric; se formează clorura de bismut.

Scanned with OKEN Scanner

O porțiune din soluția de clorură de bismut se diluează cu apă, cînd precipită clorura de bismutil, insolubilă în acid tartric.

— O altă reacție folosită la identificarea bismutului este cu stanitul de sodiu, în mediu alcalin. Reacția se execută cu stanit proaspăt preparat. Pentru aceasta se ia 1 ml $SnCl_2$ și se tratează cu NaOH; la început se formează un precipitat de $Sn(OH)_2$ care se dizolvă în exces de hidroxid alcalin, cu formare de stanit.

La soluția de stanit, astfel preparată, se adaugă soluția de $BiCl_3$ (cîteva picături); se formează un precipitat negru de bismut metalic.

— Ionul Bi_3^+ poate fi pus în evidență și prin tratare cu KJ în exces; se formează iodobismutatul de potasiu $K[BiJ_4]$ solubil. Dacă la soluția de iodobismutat se adaugă o bază organică, se formează un precipitat roșu-portocaliu.

Identificarea cuprului și cadmiului. Soluția care conține complecșii amoniacali de cupru și de cadmiu (culoarea albastră a acesteia indică prezența cuprului) se tratează cu o soluție de cianură alcalină, cînd se formează $K_2[Cd(CN)_4]$ și $K_3[Cu(CN)_4]$, complecși mai stabili decît cei amoniacali:

$$2[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 10KCN + 8H_2O = 2K_2SO_4 + 8NH_4OH + (CN)_2 + 2K_3[Cu(CN)_4]$$

și

$$[Cd(NH_3)_4](OH)_2 + 4KCN + 4H_2O = K_2[Cd(CN)_4] + 2KOH + 4NH_4OH$$

Cei doi complecși cianici de cupru și de cadmiu diferă între ei prin gradul lor de stabilitate; cel de cadmiu este mai nestabil și precipită cu H_2S, pe cînd cel de cupru este stabil și nu precipită în aceleași condiții cu H_2S.

Se ia o porțiune din soluția incoloră (obținută prin tratarea amminelor complexe de cupru și cadmiu cu KCN pînă cînd culoarea albastră dispare) și se trece un curent de H_2S; în prezența cadmiului se formează un precipitat galben de sulfură de cadmiu.

Cuprul rămîne în soluție sub formă de complex.

Cuprul poate fi recunoscut:

a) prin culoarea albastră a complexului amoniacal;

b) ionul complex se distruge cu H_2SO_4 și în soluția obținută se identifică ionul Cu^{2+} prin una din reacțiile lui caracteristice.

Observații. Precipitarea cationilor grupei a II-a se face în mediu acid (pH $\sim$ 0) pentru următoarele motive:

a) În aceste condiții de pH nu precipită sulfurile cationilor grupei a III-a analitice (Zn, Fe, Co, Ni etc.), deoarece concentrația ionilor S^{2-} este insuficientă pentru a se depăși valoarea produsului de solubilitate al sulfurilor acestor elemente. La un pH mai mare, concentrația ionilor S^{2-} crește (de exemplu într-o soluție de HCl 0,3 m și cu un conținut în H_2S corespunzător unei soluții 0,1 m, concentrația ionilor S^{2-} este 10^{-22}, iar în soluție neutră este $5 \cdot 10^{-10}$).

În condițiile de pH amintite, disocierea hidrogenului sulfurat:

$$H_2S \rightleftarrows S^{2-} + 2H^+$$

este mult retrogradată de acidul clorhidric (electrolit tare cu ion comun); totuși, produsul concentrației ionilor sulfurilor elementelor din grupa a II-a este depășit și acestea precipită.

b) Pentru a precipita arsenul, staniul și stibiul, cînd se găsesc sub formă de arseniați, stanați și stibiați. În mediu acid se formează cationii respectivi, care precipită cu H_2S sulfurile respective.

c) Pentru a nu precipita unii oxizi salini, ca de exemplu cei de crom, mangan etc. Acești oxizi se formează ca o consecință a acțiunii oxidante a acizilor cromic și permanganic asupra H_2S, cînd totodată se depune și sulf.

În mediu acid, oxido-reducerea merge pînă la cationii Cr^{3+}, Mn^{2+} etc.

Dacă pH al soluției ar fi mai mare, ar precipita și sulfurile cationilor din grupa a III-a, deoarece, așa cum s-a arătat mai sus, concentrația ionilor S^{2-} este suficientă pentru a se depăși valoarea produsului de solubilitate a sulfurilor unor elemente din grupa a III-a, ca de exemplu ZnS, FeS etc. pH al soluției nu trebuie să fie însă nici prea mic, deoarece unele sulfuri, cum sînt CdS, SnS, Sb_2S_3, PbS, nu s-ar precipita complet. De aceea, pentru asigurarea precipitării complete a acestor sulfuri, soluția cu precipitat, după ce s-a barbotat H_2S circa 20 de minute, se diluează cu un volum de apă distilată, după care se barbotează din nou H_2S (diluarea se poate face chiar cu apă hidrosulfurată). Prezența cadmiului se recunoaște și în felul următor: a) în tubul de sticlă introdus în soluția prin care trece curentul de hidrogen sulfurat apare de obicei un precipitat galben de CdS și b) la spălarea precipitatului grupei a II-a se observă la suprafața filtratului, cînd se adaugă apă pentru diluare, apariția sulfurii de cadmiu galbenă.

— Pentru crearea pH soluției (~ 0) se folosește numai HCl.

Nu se întrebuințează HNO_3, deoarece acesta are acțiune oxidantă asupra H_2S și l-ar transforma în sulf elementar, sau chiar în H_2SO_4, îngreuind astfel precipitarea, sau chiar împiedicînd separarea celor două subgrupe prin variația pH al soluției în timpul barbotării hidrogenului sulfurat.

— Barbotarea hidrogenului sulfurat se face un timp mai îndelungat, aceasta deoarece unii cationi, ca de exemplu Hg^{2+}, Pb^{2+} etc., nu precipită instantaneu, formîndu-se întîi tiosăruri, care trec treptat în sulfuri. În plus, solubilitatea H_2S este destul de mică, încît el nu aduce în soluție cantitatea de ioni S^{2-} necesară precipitării complete a sulfurilor.

— Precipitarea se face în soluții încălzite la o temperatură de 60—70°, pentru că în aceste condiții precipită complet și combinațiile arsenului pentavalent. Se știe că arseniații acționează ca oxidanți asupra hidrogenului sulfurat, în mediu acid, avînd loc reacția:

$$H_3AsO_4 + H_2S = S + H_3AsO_3 + H_2O$$

Viteza acestei reacții de oxido-reducere este mărită prin încălzire.

Arseniatul (acidul arsenic) fiind redus la arsenit (acid arsenios), acesta precipită ușor cu hidrogenul sulfurat.

Deoarece o parte din arsenul pentavalent poate rămîne în soluție, se recomandă să se folosească tehnica indicată mai sus: acidulare cu HCl concentrat, încălzire și apoi barbotare puternică de hidrogen sulfurat.

Trebuie să se evite fierberea soluției în care se face precipitarea cu H_2S, deoarece solubilitatea hidrogenului sulfurat ar scade prea mult. (Se știe că solubilitatea unui gaz variază invers proporțional cu temperatura.)

Scanned with OKEN Scanner

Atît încălzirea, cît și mai ales barbotarea cu H_2S un timp mai îndelungat este necesară și din cauza fenomenului de oxido-reducere care are loc între diferiții oxidanți și hidrogenul sulfurat. De exemplu:

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl + 3H_2S = 3S + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl$$

$$2KMnO_4 + 6HCl + 5H_2S = 5S + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl$$

$$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

— Uneori precipitatul poate fi format din sulf coloidal, rezultat în urma fenomenelor de oxido-reducere ce au loc între diferiții oxidanți și hidrogenul sulfurat. Sulful poate fi recunoscut prin încălzirea soluției, cînd el se aglomerează, deoarece își pierde starea coloidală. Sulful astfel aglomerat se usucă pe o hîrtie de filtru și se arde (el arde cu o flacără albastră și se degajă miros înecăcios de bioxid de sulf). Sulful se poate dizolva în sulfură de carbon.

— Separarea sulfoacizilor de sulfobaze se face folosind o soluție de polisulfură de amoniu. Nu se folosește monosulfura de amoniu, deoarece sulfura stanoasă nu este solubilă în monosulfură. Nu se folosesc nici sulfurile alcaline, deoarece s-ar dizolva și unele din sulfurile sulfobazelor (de exemplu, HgS), iar sulfura stanoasă este practic insolubilă și în monosulfură alcalină.

Sulfurile se lasă în contact cu polisulfura de amoniu cîteva minute la 40—50°, pentru a se înlesni digestia precipitatului în dizolvant și pentru a se favoriza trecerea sulfurii stanoase în sulfură stanică. Nu se lucrează la o temperatură mai ridicată, din cauză că polisulfura de amoniu s-ar descompune.

— La separarea stibiului de staniu se poate întîmpla ca fierul metalic să se acopere cu un strat foarte fin și dens de stibiu metalic, care ar împiedica reducerea staniului tetravalent la staniu bivalent de către fier. De aceea se recomandă ca, după un anumit timp, să se mai introducă puțină strujitură de fier (sau cuie de fier).

Uneori, dacă este prezent cuprul, s-ar putea ca la tratare cu polisulfură de amoniu o cantitate mică din sulfura de cupru să treacă în soluție, așa încît la cercetarea sulfoacizilor să apară urme de cupru, care îngreuează analiza.

— Sulfurile de Hg, Pb, Bi, Cu și Cd, după separarea lor de tiosărurile de arsen, stibiu și staniu, se spală cu apă fierbinte pentru îndepărtarea completă a ionului Cl^- (uneori se recomandă ca apa de spălare să conțină mici cantități de KNO_3).

Această operație este necesară, deoarece la tratarea precipitatului de sulfuri cu acid azotic poate trece parțial în soluție și mercurul, care va împiedica recunoașterea ulterioară a cadmiului cu hidrogen sulfurat. În acest caz, se tratează precipitatul de sulfuri de cadmiu și mercur cu acid clorhidric 1 : 1, se fierbe, se filtrează. Sulfura de cadmiu trece în soluție și în filtrat se adaugă acetat de sodiu și se barbotează hidrogen sulfurat. În prezența Cd^{2+} apare un precipitat galben de sulfură de cadmiu.

— Pentru a se evita întrebuințarea soluției de cianură de potasiu, se poate folosi următoarea metodă de separare a bismutului, cuprului și cadmiului. Se tratează soluția acestor cationi cu o soluție de tiosulfat de sodiu în exces, se încălzește la fierbere (cînd se depun sărurile de cupru și bismut) și se filtrează. În soluție trece $CdSO_4$, iar pe filtru rămîn CuS și Bi_2S_3. Se

Scanned with OKEN Scanner

Tabel

Separarea şi identificarea cationilor grupei hidrogenului sulfurat (grupa a II-a)

As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Sb^{V}, Sn^{II}, Sn^{IV}, Hg^{2+}, (Pb^{2+}), Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}

+ HCl (pH ~ 0); se încălzeşte la 60—70°, se barbotează H_2S pînă la precipitare completă. Se filtrează, se spală cu apă hidrosulfurată.

As_2S_3, As_2S_5, Sb_2S_3, Sb_2S_5, SnS, SnS_2, HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS

Se aduce precipitatul într-o capsulă + $(NH_4)_2S_2$, se încălzeşte la 40°. Se filtrează şi se tratează precipitatul cu o soluţie de polisulfură de amoniu.

In soluţie trec:	Precipitat
$(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$ $(NH_4)_2SnS_3$ + HCl diluat (r. acidă) se încălzeşte	HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS, CdS + HNO_3 d=1,2 Se încălzeşte uşor, se filtrează, se spală cu o soluţie diluată de HNO_3
Precipitat: As_2S_5, Sb_2S_5, SnS_2, SnS, S + HCl concentrat, se încălzeşte pînă la îndepărtarea H_2S	Precipitat: HgS + HNO_3 + HCl Se încălzeşte pînă aproape la sec. Rezidiul se ia cu apă. $HgCl_2$ Se fac reacţiile: — cu KJ — cu $SnCl_2$ — cu Cu — difenilcarbazida
Precipitat: As_2S_5 + HNO_3 concentrat, se încălzeşte pînă aproape la sec H_3AsO_4 Se fac reacţii: — cu $MgCl_2$ + NH_3 + NH_4Cl; — cu $AgNO_3$; — cu $(NH_4)_2MoO_4$ + HNO_3.	Soluţie: $SbCl_3$, $SnCl_4$, $SnCl_2$ + Fe se încălzeşte pe baia de apă 15—20 de minute
	Precipitat: Sb
	Soluţie: $SnCl_2$ Se fac reacţii: — cu $HgCl_2$, — cu H_2S
	Soluţie: $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ Soluţia se concentrează la 1/2 volum + H_2SO_4 diluat + alcool. Se filtrează.
	Precipitat: $PbSO_4$ + acetat de amoniu. Se fac reacţiile pentru Pb^{2+}
	Soluţie: $Bi_2(SO_4)_3$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ + NH_3 pînă la reacţia net bazică. Se filtrează.
	Precipitat: $(BiO)_2SO_4$ Se dizolvă în HCl Se fac reacţiile: — cu stanit alcalin; — cu KJ — tiouree — ditizonă
	Soluţie: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ $[Cd(NH_3)_4](OH)_2$ + KCN pînă la decolorare: $K_3[Cu(Cn)_4]$, $K_2[Cd(Cn)_4]$ Tratare cu $H_2S \rightarrow CdS$

Scanned with OKEN Scanner

spală cu apă fierbinte, apoi precipitatul se dizolvă în HNO_3 și filtratul se aduce la fierbere pînă nu se mai degajă H_2S. În urmă se separă bismutul de cupru prin tratare cu NH_3, iar Cd^{2+} se precipită din primul filtrat cu H_2S.

Sau mai simplu, la complecșii amoniacali de cupru și cadmiu se adaugă H_2SO_4 și strujitură de fier; fierul deplasează numai cuprul:

$$[Cu(NH_3)_4]SO_4 + 2\ H_2SO_4 = CuSO_4 + 2\ (NH_4)_2SO_4$$

$$CuSO_4 + Fe = FeSO_4 + Cu$$

cadmiul rămînînd în soluție.

La separarea Hg de celelalte sulfobaze prin tratare cu HNO_3, se folosește un acid de densitate 1,2 și soluția se aduce pînă aproape de fierbere, deoarece altfel, cu HNO_3 concentrat și la fierbere, s-ar dizolva și o parte din sulfura de mercur.

Scanned with OKEN Scanner

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA SULFURII DE AMONIU (GRUPA A III-a ANALITICĂ)

Înainte de a trece la separarea şi identificarea cationilor grupei a III-a, este necesar să se cerceteze prezenţa acidului fosforic şi a acizilor organici, care ar împiedica separarea cationilor grupei a III-a de cationii grupei a IV-a.

În acest scop se fac probe separate pentru punerea în evidenţă a acestor acizi. Se procedează astfel: se ia o probă din soluţia rămasă după separarea cationilor grupei a II-a, se încălzeşte pînă la eliminarea completă a hidrogenului sulfurat, apoi se adaugă 1—2 ml acid azotic concentrat şi molibdat de amoniu în exces, după care se încălzeşte uşor (60—70°). Dacă se formează un precipitat galben microcristalin, este prezent acidul fosforic.

Probele preliminare au arătat prezenţa substanţelor organice, totuşi, pentru mai multă siguranţă, se execută o nouă probă spre a constata prezenţa sau absenţa acestora (mai ales prezenţa acidului oxalic, pentru care probele preliminare nu sînt suficiente).

Pentru aceasta, se ia o mică probă din soluţia rămasă după precipitarea cu H_2S (sau din soluţia iniţială), se elimină metalele grele prin tratare cu o soluţie concentrată de carbonat de sodiu şi se încălzeşte la fierbere; precipitatul se separă prin filtrare, filtratul se acidulează cu acid acetic şi se fierbe pentru îndepărtarea bioxidului de carbon, apoi se adaugă o soluţie de clorură de calciu. Formarea unui precipitat alb indică prezenţa acizilor organici.

Dacă aceste probe sînt pozitive se trece la îndepărtarea sus-ziselor substanţe.

Îndepărtarea acidului fosforic se poate face prin trei metode, şi anume:

a) Soluţia rămasă de la separarea cationilor grupei a II-a se fierbe pentru îndepărtarea hidrogenului sulfurat, se adaugă 1 ml HNO_3 şi se continuă încălzirea pînă la un volum mic (1/3 din volumul iniţial). Se adaugă clorură ferică şi apoi amoniac pînă la reacţie alcalină (pH $\sim$ 8), şi se încălzeşte; se adaugă apoi acetat de amoniu pentru a precipita fierul în exces şi se încălzeşte din nou. Se filtrează. Soluţia trebuie să fie incoloră; în caz contrar, se mai adaugă amoniac, se încălzeşte şi se filtrează. Acetatul de amoniu şi clorura ferică se adaugă picătură cu picătură ($FeCl_3$ se adaugă pînă ce stratul de deasupra se colorează în galben-brun).

Prin această metodă se introduce fier în soluţie. De aceea este nevoie să se cerceteze în prealabil prezenţa cationului fier, în proba de analizat,

Scanned with OKEN Scanner

cu ajutorul unei soluții de tiocianat alcalin, după ce s-a oxidat fierul cu acid azotic; în prezența fierului apare o coloratie roșie.

b) A doua metodă constă în următoarele: soluția rămasă de la separarea cationilor grupei a II-a, după ce s-a îndepărtat H_2S prin fierbere, se tratează cu amoniac picătură cu picătură pînă la apariția unui precipitat. Se adaugă acid azotic concentrat pînă la dizolvarea precipitatului (1—2 picături). După dizolvare, se adaugă soluție de azotat de bismut 10%. Se formează un precipitat alb de $BiPO_4$. Se controlează dacă precipitarea a fost făcută cantitativ, se filtrează, iar soluția se tratează cu H_2S pentru îndepărtarea excesului de bismut. Se filtrează din nou, iar filtratul servește la separarea cationilor grupei a III-a.

c) A treia metodă are următoarea tehnică: filtratul rămas după separarea cationilor grupei a II-a se evaporă la sec, în prezența acidului azotic. Operația se execută într-o capsulă și se repetă de 2—3 ori, rezidiul reluîndu-se cu acid azotic (circa 10 ml HNO_3 concentrat) și evaporîndu-se din nou la sec, aceasta pentru îndepărtarea ionilor de clor. Apoi se adaugă aproximativ 1 g staniu (foaie) și aproximativ 10 ml HNO_3 concentrat. Se evaporă la volum mic pe baia de apă, după care se adaugă apă distilată aproximativ 50 ml și se lasă în repaus 12 ore. Se filtrează. Acidul metastanic format adsoarbe tot acidul fosforic.

★

Eliminarea acizilor organici se face prin calcinare. Pentru aceasta, soluția rămasă de la îndepărtarea acidului fosforic, sau cea rămasă de la separarea cationilor grupei a II-a, se evaporă la sec și se calcinează ușor, cînd substanțele organice se carbonizează. Rezidiul se ia cu apă acidulată cu acid clorhidric, se încălzește și se filtrează. În filtrat se execută separarea cationilor grupei a III-a.

Trebuie evitată o calcinare puternică.

Filtratul obținut după îndepărtarea acidului fosforic și acizilor organici (sau obținut după îndepărtarea sulfurilor cationilor grupei a II-a, dacă acidul fosforic și acizii organici sînt absenți) se alcalinizează cu hidroxid de amoniu pînă apare o tulbureală, după care se adaugă 1/5 din volumul soluției amoniac în exces. Apoi se adaugă clorură de amoniu (după adăugarea NH_4Cl, soluția trebuie să aibă pH 8—9) și sulfură de amoniu proaspăt preparată, după care se încălzește la 60—70°, timp de 5—10 minute; precipită ionii Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+} sub formă de sulfuri și ionii Al^{3+}, Cr^{3+}, sub formă de hidroxizi. Se lasă apoi în repaus, controlîndu-se dacă precipitarea este completă. Pentru aceasta, pe o bucată de hîrtie de filtru se pune o picătură soluție de acetat de plumb și o picătură din soluția de deasupra precipitatului; apariția unei dungi negre (de PbS) la zona de contact a celor două picături arată că s-a introdus în soluție cantitatea de sulfură de amoniu necesară pentru o precipitare completă. Se poate face și proba următoare: se filtrează într-o eprubetă cîțiva mililitri din soluție, se adaugă 2—3 ml sulfură de amoniu și se menține pe baia de apă 10—15 minute. Dacă din soluție se separă un precipitat, precipitarea nu este completă. În acest caz, se adaugă o nouă cantitate de sulfură de amoniu și se încălzește.

După ce s-a verificat dacă precipitarea este totală, se separă precipitatul prin filtrare și se spală cu o soluție diluată caldă de sulfură de amoniu și clorură de amoniu.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul de pe filtru este format din: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, FeS, MnS, ZnS, CoS, NiS, iar filtratul conține cationii grupelor a IV-a și a V-a.

Dacă filtratul este brun și tulbure, înseamnă că sulfura de nichel a trecut prin filtru sub formă de sol. În acest caz, se coagulează solul prin acidulare cu acid acetic și încălzire, apoi se filtrează și precipitatul obținut se adaugă la cel inițial.

Precipitatul de sulfură și hidroxizi se trece într-o capsulă și se acoperă cu o soluție de HCl 2n, agitînd cu o baghetă. Se poate încălzi ușor, apoi se filtrează; precipitatul de pe filtru se spală cu o soluție diluată de HCl.

Rămîn pe filtru sulfurile de cobalt și nichel, iar soluția conține clorurile de Al, Cr, Fe, Mn, Zn.

Identificarea Co și Ni. Precipitatul se trece într-o capsulă și se tratează cu un amestec de HCl concentrat și HNO_3 concentrat 3 : 1, apoi se evaporă la sec (se poate folosi deopotrivă, un amestec de HCl și H_2O_2 sau de HCl și $KClO_3$ etc). Au loc reacțiile:

$$3\ CoS + 6\ HCl + 2\ HNO_3 = 3\ CoCl_2 + 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O$$

$$3\ NiS + 6\ HCl + 2\ HNO_3 = 3\ NiCl_2 + 2\ NO + 3\ S + 4\ H_2O$$

Rezidiul se ia cu apă distilată și în soluția obținută se identifică ionii Co^{2+} și Ni^{2+}.

Pentru ionul Co^{2+} se fac reacțiile:

— cu KSCN, în prezență de alcool amilic și eter, apare o coloratie albastră;

— cu $K_2[Hg(SCN)_4]$ se formează un precipitat albastru de mercuritiocianat de cobalt;

— cu o soluție concentrată de KNO_2, în mediu de acid acetic, ionul Co^{2+} formează un precipitat galben microcristalin de cobaltihexanitrit tripotasic;

— cu α-nitrozo-β-naftol se obține un precipitat roșu-brun.

Identificarea ionului Ni^{2+} se face prin următoarele reacții:

— cu α-dimetilglioxima, în mediu amoniacal, se formează un precipitat roșu-carne de nichel-dimetilglioximă;

— cu apă de clor în mediu alcalin și în prezența cianurii de potasiu se formează un precipitat negru de hidroxid de nichel;

— cu tiocianat de amoniu, în prezența piridinei, se formează un precipitat albastru de $[Ni(C_5H_5N)_4](SCN)_2$.

Separarea fierului și cromului. Soluția care conține clorurile ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, $FeCl_2$) se tratează cu 1 ml HNO_3 concentrat și se încălzește la fierbere; ionul Fe^{2+} este oxidat la ion Fe^{3+}. Soluția se tratează apoi cu soluție 4 n de NaOH pînă la reacție net alcalină, se încălzește la fierbere, se diluează cu apă și din nou se încălzește, după care se filtrează.

La tratarea soluției cu NaOH au loc reacțiile:

$$Cr^{3+} + 4\ HO^- = [Cr(OH)_4]^-$$

$$Al^{3+} + 4\ HO^- = [Al(OH)_4]^-$$

$$Zn^{2+} + 4\ HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$

$$Fe^{3+} + 3\ HO^- = Fe(OH)_3$$

$$Mn^{2+} + 2\ HO^- = Mn(OH)_2$$

Scanned with OKEN Scanner

apoi la fierbere și după diluare:

$$4\ Mn(OH)_2 + O_2 + 2\ H_2O = 4\ Mn(OH)_3$$
$$4\ Mn(OH)_3 + O_2 = 4\ H_2MnO_3 + 2\ H_2O$$
$$[Cr(OH)_4]^- \longrightarrow Cr(OH)_3 + HO^- *$$

Pe filtru rămîn: $Fe(OH)_3$, H_2MnO_3, $Mn(OH)_2$, $MnMnO_3$ $Cr(OH)_3$, iar în soluție trec aluminatul de sodiu $Na[Al(OH)_4]$ și zincatul de sodiu $Na_2[Zn(OH)_4]$.

Precipitatul de hidroxizi se trece într-o capsulă și se tratează cu HCl concentrat și se încălzește la fierbere cîteva minute pentru descompunerea $MnCl_4$:

$$Fe(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow FeCl_3 + 3\ H_2O$$
$$Cr(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow CrCl_3 + 3\ H_2O$$
$$H_2MnO_3 + 4\ HCl \longrightarrow MnCl_4 + 3\ H_2O$$
$$MnCl_4 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$$

La soluția de cloruri astfel obținută, se adaugă clorură de amoniu solidă (circa 5 g) și hidroxid de amoniu (reacție net alcalină), apoi se filtrează repede. Au loc reacțiile:

$$Fe^{3+} + 3\ NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$
$$Cr^{3+} + 3\ NH_4OH \longrightarrow Cr(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

Pe filtru rămîn $Fe(OH)_3$ și $Cr(OH)_3$, iar filtratul conține $MnCl_2$.

Identificarea fierului. O porțiune din precipitat se dizolvă în HCl diluat și se tratează cu KSCN, cînd apare o coloratie roșie sînge de tiocianat feric.

O altă porțiune din precipitat se dizolvă în HCl diluat și se tratează cu cîteva picături de $K_4[Fe(CN)_6]$, cînd se formează un precipitat albastru de ferocianură ferică.

Identificarea cromului. O porțiune din precipitatul de hidroxizi se aduce pe un capac de creuzet, se amestecă cu carbonat de sodiu și azotat de potasiu și se calcinează, întîi la o flacără mică, apoi la flacără puternică. În prezența cromului, masa topită se colorează în galben, ca urmare a formării cromaților alcalini.

După răcire, masa topită se ia cu o soluție diluată de CH_3COOH, se încălzește ușor pentru a îndepărta CO_2 și apoi se fac reacțiile de identificare a ionului cromat cu $BaCl_2$ și cu $AgNO_3$ (vezi reacțiile ionului CrO_4^{2-}).

Identificarea manganului. Filtratul obținut după separarea $Cr(OH)_3$ și $Fe(OH)_3$ servește la identificarea ionului Mn^{2+} prin reacțiile:

— O porțiune se tratează cu KOH 2n, 1—2 picături soluție de $CuSO_4$ și apă de brom în exces, apoi se încălzește la fierbere; se obține o coloratie violetă datorită formării permanganatului de potasiu.

---

* Ionul $[Cr(OH)_4]^-$ formează cu unii din cationii grupei a III-a cromiți insolubili care precipită cu hidroxizii acestor cationi, ceea ce îngreunează mult mersul analizei. De aceea se poate folosi următoarea tehnică: se tratează soluția de cloruri cu NaOH și H_2O_2 și, în aceste condiții, cromitul este oxidat la cromat:

$$2\ [Cr(OH)_4]^- + 3\ H_2O_2 + 2\ HO^- \longrightarrow 2\ CrO_4^{2-} + 8\ H_2O$$

Se separă astfel, de o parte, $Fe(OH)_3$ și $Mn(OH)_2$ și, de altă parte, $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$ și CrO_4^{2-}.

Scanned with OKEN Scanner

— O altă porțiune se precipită la fierbere cu soluție 4 n de NaOH. Precipitatul se aduce repede pe filtru, se spală cu apă pînă la îndepărtarea ionilor Cl^-, apoi se dizolvă în HNO_3, se adaugă PbO_2 și se încălzește; se formează acid permanganic (violet).

— O altă porțiune se precipită cu soluție 4 n de NaOH, se filtrează, apoi se tratează precipitatul cu $K_2S_2O_8$ și cîteva picături soluție 0,1 n de $AgNO_3$; apare o coloratie violetă datorită ionului permanganic format.

Separarea zincului și aluminiului. Soluția care conține zincatul și aluminatul se tratează cu HCl pînă la reacție acidă. Au loc reacțiile:

$$[Al(OH)_4]^- + 4\ HCl \longrightarrow AlCl_3 + 4\ H_2O + Cl^-$$

$$[Zn(OH)_4]^{2-} + 4\ HCl \longrightarrow ZnCl_2 + 4\ H_2O + 2\ Cl^-$$

Apoi se tratează cu hidroxid de amoniu în exces pînă la reacție net bazică (miros puternic de amoniac); ionul Al^{3+} precipită sub formă de hidroxid, ionul Zn^{2+} trecînd în soluție sub formă de ammină complexă. Se fierbe soluția.

$$Al^{3+} + 3\ NH_4OH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\ NH_4^+$$

$$Zn^{2+} + 6\ NH_4OH = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 2\ NH_4^+ + 4\ H_2O$$

Se filtrează și se spală precipitatul de $Al(OH)_3$ rămas pe filtru, iar filtratul servește la identificarea ionului Zn^{2+}.

Identificarea aluminiului.

— O porțiune din precipitat se pune pe cărbune și se calcinează cu cîteva picături soluție de $Co(NO_3)_2$; se formează o masă colorată în albastru (albastrul Thénard).

— O altă porțiune din precipitat se dizolvă în puțin HCl și din această soluție se pun 2—3 picături pe o hîrtie de filtru îmbibată cu soluție de alizarină S. Se ține apoi hîrtia într-o atmosferă de amoniac (la gîtul unei sticle cu amoniac); se formează un lac de culoare roșie-brună.

Identificarea zincului. Filtratul obținut după separarea hidroxidului de aluminiu se acidulează cu acid acetic și se fac reacțiile de identificare pentru ionul Zn^{2+}:

— într-o porțiune se trece un curent de H_2S; se formează un precipitat alb de sulfură de zinc. Precipitatul de ZnS se aduce pe filtru, se usucă la flacără, apoi se umezește cu cîteva picături soluție de $Co(NO_3)_2$ și se calcinează; se formează o masă verde de zincat de cobalt (verdele Rinmann);

— într-o altă porțiune se introduce 1 ml $K_4[Fe(CN)_6]$; se formează un precipitat alb de ferocianură de zinc și potasiu;

— într-o a treia porțiune se adaugă 1 ml $K_2[Hg(SCN)_4]$ și o picătură soluție $CuSO_4$; se formează un precipitat violet de mercuritiocianat de zinc și cupru.

Observații. Reactivul grupei a III-a este sulfura de amoniu, care, în mediu de hidroxid de amoniu și clorură de amoniu, formează cu cationii respectivi sulfuri sau hidroxizi greu solubili în apă, solubili în acizi minerali (pH $\sim$ 3,8).

pH optim pentru precipitarea completă a sulfurilor și hidroxizilor cationilor grupei a III-a este aproximativ 8.

Scanned with OKEN Scanner

Fiind sarea unui acid slab cu o bază slabă, sulfura de amoniu hidrolizează puternic:

$$(NH_4)_2S + HOH \rightleftarrows NH_4OH + NH_4HS$$
$$NH_4HS + HOH \rightleftarrows NH_4OH + H_2S$$

astfel că în soluție se găsesc ioni HO^-, HS^-, în cea mai mare cantitate și ioni S^{2-} într-o cantitate mică (de exemplu, în soluția 0,1 m de sulfură de amoniu, concentrația ionilor $S^{2-} = 2 \cdot 10^{-7}$, a ionilor $HO^- = 2 \cdot 10^{-5}$ și a ionilor $HS^- = 9{,}9 \cdot 10^{-2}$); pH al soluției de sulfură de amoniu este 9,3.

Din cauză că din reacție rezultă ioni HS^-, care ar forma sulfuri solubile cu ionii grupei a III-a, precipitarea acestora se face în prezența hidroxidului de amoniu, care retrogradează disocierea hidrolitică a sulfurii de amoniu, mărind în felul acesta concentrația ionilor S^{2-}, astfel că în mediul de reacție există o concentrație suficientă de ioni precipitanți.

Deoarece prin adaosul de hidroxid de amoniu pH al soluției crește, din care cauză ar putea să precipite parțial și cationul Mg^{2+}, se lucrează și în prezența clorurii de amoniu, care retrogradează disocierea hidroxidului de amoniu, micșorînd concentrația ionilor HO^- (deci valoarea pH) și împiedicînd astfel precipitarea $Mg(OH)_2$ (hidroxidul de magneziu începe să precipite la pH 9,4 și precipitarea este completă la pH 10,9).

După adăugarea hidroxidului de amoniu, sulfurii de amoniu și clorurii de amoniu, soluția are pH $\sim$ 8.

Totodată, clorura de amoniu împiedică precipitarea cationilor grupei a IV-a de către carbonatul de amoniu, care se formează prin absorbția bioxidului de carbon din aer de către hidroxidul de amoniu; aceasta, deoarece micșorează pH al soluției (efect tampon).

Clorura de amoniu produce gelificarea coloizilor (îndeosebi a hidroxizilor de aluminiu și crom, a sulfurii de nichel etc.) fiind un electrolit tare.

— Înainte de a se trece la separarea și identificarea cationilor grupei a III-a, este necesar să se elimine acidul fosforic și acizii organici eventual prezenți.

Eliminarea acidului fosforic este necesară, deoarece în condițiile de pH create la grupa a III-a, el ar precipita și cationii grupei a IV-a sub formă de fosfați greu solubili.

Eliminarea acizilor organici este necesară, deoarece, pe de o parte, ei ar precipita cationii grupei a IV-a la grupa a III-a și, pe de altă parte, ar forma cu unii ioni din grupa a III-a (Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+} etc.) combinații complexe solubile.

— La eliminarea acizilor organici, soluția se evaporă și rezidiul rămas se calcinează. Rezidiul nu trebuie însă calcinat puternic, deoarece s-ar forma unii oxizi ai elementelor grupei a III-a (de exemplu cei de Cr, Al), greu solubili în apă și chiar în acizi (fiind nevoie pentru solubilizarea lor de o dezagregare cu pirosulfat).

În mersul analizei grupei a III-a, ionul Fe^{2+} este oxidat la ion Fe^{3+}, deoarece, în condițiile de lucru respective nu s-ar precipita complet hidroxidul feros, concentrația ionilor precipitanți HO^- fiind insuficientă, respectiv pH al soluției fiind sub limita corespunzătoare unei precipitări complete.

— La cercetarea cobaltului prin reacția Vogel (cu tiocianat de amoniu sau potasiu), stratul de alcool-eter poate apărea colorat în roșu din cauza fierului (urme) neseparat în cursul analizei. Pentru a putea pune în evidență

Scanned with OKEN Scanner

Tabel

Separarea şi identificarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu (a III-a)

Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}

Soluţia se încălzeşte la 60—70° + NH_4OH + NH_4Cl (pH 8—9) + $(NH_4)_2S$ pînă la precipitare completă (se încearcă precipitarea cu hîrtie de filtru pe care se pune o picătură de acetat de plumb şi o picătură soluţie de analizat; la zona de contact se formează o dungă neagră, dacă precipitarea este completă). Se filtrează (dacă filtratul este brun, a trecut sulfura de nichel coloidală) + CH_3COOH, se încălzeşte şi se filtrează din nou.

CoS, NiS, FeS, $Cr(OH)_3$, MnS, ZnS, $Al(OH)_3$
+ HCl 2n

<table>
<tr><th>Precipitat</th><th>Soluţie</th></tr>
<tr><td>CoS – NiS
Se trece precipitatul într-o capsulă
+ HCl + HNO_3
Se evaporă la sec; rezidiul se ia cu apă şi se fac reacţiile pentru Co^{2+} şi Ni^{2+}
a) pentru Ni^{2+}:
— cu dimetilglioxima;
— cu Br_2 + KOH
b) pentru Co^{2+}:
— cu reactivul Ilinschi
— cu KSCN + alcool + eter;
— cu $K_2[Hg(SCN)_4]$.</td><td>Fe^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} Al^{3+}
+ 1 ml HNO_3 concentrat se încălzeşte pînă la fierbere
+ NaOH 4 n pînă la reacţie puternic alcalină, se diluează cu apă şi se fierbe. Se filtrează.
<table>
<tr><th>Precipitat</th><th>Soluţie</th></tr>
<tr><td>$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $MnMnO_3$
+ HCl conc. se încălzeşte
Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}
+ 2—5 g NH_4Cl + NH_4OH
<table>
<tr><th>Precipitat</th><th>Soluţie</th></tr>
<tr><td>$Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$
Se fac reacţiile pentru fiecare ion în porţiuni separate:
a) pentru Cr^{3+} pe cale uscată
b) pentru Fe^{3+}, se dizolvă $Fe(OH)_3$ în HCl şi se fac reacţiile cu: KSCN, $K_4[Fe(CN)_6]$</td><td>Mn^{2+}
Se execută reacţiile:
— cu PbO_2 + HNO_3
— cu apa de brom + KOH;
— cu acidul oxalic.</td></tr>
</table>
</td><td>$Na_2[Zn(OH)_4]$, $Na[Al(OH)_4]$
Se acidulează cu HCl, apoi se adaugă NH_3
<table>
<tr><th>Precipitat</th><th>Soluţie</th></tr>
<tr><td>$Al(OH)_3$
Se execută reacţiile:
— pe cale uscată (albastrul Thénard);
— proba cu roşu de alizarină S.</td><td>$[Zn(NH_3)_4]$ $(OH)_2$
+ CH_3COOH + H_2S
ZnS
Se execută reacţiile:
— pe cale uscată (verdele Rinmann);
— cu $K_2[Hg(SCN)_4]$</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>
</td></tr>
</table>

Scanned with OKEN Scanner

cobaltul, se tratează soluția cu acetat de amoniu, agitînd bine, cînd fierul formează un complex stabil, solubil și incolor.

— La separarea zincului și aluminiului de ceilalți ioni, se întrebuințează hidroxidul de sodiu (soluție 4 n), se fierbe, se diluează și din nou se fierbe. Diluarea și fierberea sînt necesare, deoarece cromul formează cu hidroxizii alcalini în exces cromiți solubili, care însă precipită la cald sub formă de hidroxid (cromiții se hidrolizează).

— La separarea manganului de fier și crom, se folosește clorură de amoniu solidă (sau soluție concentrată) pentru a împiedica precipitarea manganului sub formă de hidroxid de mangan alături de hidroxizii de crom și fier. Clorura de amoniu adăugată retrogradează foarte mult disocierea electrolitică a hidroxidului de amoniu, încît concentrația ionilor HO^-, proveniți din disocierea hidroxidului de amoniu, este insuficientă pentru a se depăși produsul de solubilitate al hidroxidului de mangan.

— La cercetarea manganului prin reacția Volhard-Crum (cu bioxid de plumb în mediu de acid azotic), trebuie să se evite o concentrație prea mare de ioni Cl^-, deoarece aceștia ar acționa asupra acidului permanganic rezultat din reacție, reducîndu-l.

Scanned with OKEN Scanner

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA CARBONATULUI DE AMONIU (GRUPA A IV-a ANALITICĂ)

După separarea cationilor grupei sulfurii de amoniu, filtratul obţinut conţine cationii grupelor a IV-a şi V-a, precum şi reactivii de precipitare ai grupei a III-a (sulfura, clorura şi hidroxidul de amoniu).

Pentru a îndepărta sulfura de amoniu din soluţie, se acidulează cu acid clorhidric diluat pînă la reacţie slab acidă şi se fierbe pînă cînd nu se mai degajă H_2S (hîrtia de filtru îmbibată cu acetat de plumb să nu se mai coloreze). Dacă se formează şi sulf, acesta se îndepărtează prin filtrare.

În cazul cînd filtratul este colorat în negru (conţine sulfură de nichel coloidală), se acidulează cu acid acetic, se fierbe şi se filtrează, îndepărtînd astfel atît sulfura de nichel, cît şi sulful rezultat din descompunerea sulfurii de amoniu.

Apoi filtratul se alcalinizează cu NH_4OH pentru a-l aduce la pH $\sim$ 9 şi se adaugă 2—3 ml soluţie de NH_4Cl 10%. Se încălzeşte pînă la fierbere şi se adaugă carbonat de amoniu în exces, adus în porţiuni mici şi sub continuă agitare (temperatura soluţiei scade la aproximativ 60—70°). Pentru a se obţine un precipitat sub formă de cristale mai mari, uşor de filtrat şi de spălat, se lasă pe baia de apă circa 15—20 de minute.

Precipitatul obţinut, format din $BaCO_3$, $SrCO_3$ şi $CaCO_3$, se separă prin filtrare, se spală cu o soluţie care conţine mici cantităţi de carbonat de amoniu şi clorură de amoniu şi apoi cu apă caldă, după care se tratează cu acid acetic diluat, direct pe filtru, pentru dizolvarea precipitatului.

Se ia o porţiune din soluţia acetică astfel obţinută şi se cercetează prezenţa ionului Ba^{2+} cu bicromat de potasiu. În cazul cînd se formează un precipitat galben de cromat de bariu, se ia în lucru întreaga cantitate de soluţie la care se adaugă puţin acetat de sodiu, se încălzeşte la 70—80°, se adaugă soluţie de bicromat, adusă în porţiuni mici şi sub agitare continuă, pînă la precipitare completă. Are loc reacţia:

$$2\,(CH_3COO)_2Ba + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2\,BaCrO_4 + 2CH_3COOK + 2\,CH_3COOH$$

Se separă precipitatul de cromat de bariu prin filtrare şi se spală cu puţină apă distilată; filtratul conţine ionii Ca^{2+} şi Sr^{2+}.

Precipitatul de $BaCrO_4$ se dizolvă în acid clorhidric diluat şi se identifică ionul Ba^{2+} prin reacţiile lui caracteristice (cu H_2SO_4, cu rodizonat de sodiu, cu K_2CrO_4, prin reacţia în flacără).

Scanned with OKEN Scanner

Soluţia care conţine ionii Sr^{2+} şi Ca^{2+} şi excesul de bicromat se tratează cu carbonat de sodiu în exces; precipită carbonaţii de stronţiu şi calciu.

Se separă precipitatul prin filtrare, se spală cu apă caldă pînă la îndepărtarea completă a ionului CrO_4^{2-}, apoi se dizolvă în acid acetic.

Identificarea stronţiului. Se ia o porţiune din soluţia acetică şi se tratează cu o soluţie saturată de sulfat de calciu; formarea unui precipitat indică prezenţa stronţiului:

$$(CH_3COO)_2Sr + CaSO_4 = SrSO_4 + (CH_3COO)_2Ca$$

În acest caz, se tratează toată soluţia cu sulfat de amoniu, se încălzeşte pînă la fierbere şi se filtrează; stronţiul precipită sub formă de sulfat, iar calciul rămîne în soluţie sub formă de sulfat dublu de calciu şi amoniu:

$$(CH_3COO)_2Sr + (NH_4)_2SO_4 = SrSO_4 + 2\ CH_3COONH_4$$

$$(CH_3COO)_2Ca + 2\ (NH_4)_2SO_4 = \underset{\text{solubil}}{CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4} + 2\ CH_3COONH_4$$

Stronţiul poate fi pus în evidenţă şi prin coloraţia flacării.

Identificarea calciului. În filtratul care conţine sulfatul dublu de calciu şi amoniu se fac reacţiile de identificare pentru ionul Ca^{2+}:

a) o porţiune se tratează cu oxalat de amoniu, cînd se formează un precipitat alb de oxalat de calciu, practic insolubil în acid acetic şi în amoniac;

b) o altă porţiune se tratează cu ferocianură de potasiu, cînd se formează un precipitat alb, cristalin, de ferocianură dublă de calciu şi amoniu.

c) se poate face şi reacţia în flacără, după dizolvarea unei porţiuni din precipitatul de oxalat de calciu în acid clorhidric.

Observaţii. Carbonatul de amoniu folosit ca reactiv de precipitare a cationilor grupei a IV-a nu este un produs pur; el este un amestec de carbonat de amoniu, carbonat acid de amoniu şi carbamat de amoniu:

$$O = C\begin{cases} ONH_4 \\ ONH_4 \end{cases};\quad O = C\begin{cases} OH \\ ONH_4 \end{cases};\quad O = C\begin{cases} ONH_4 \\ NH_2 \end{cases}$$

Carbonatul acid de amoniu formează cu cationii grupei a IV-a carbonaţi acizi solubili. De aceea, precipitarea se face în prezenţa hidroxidului de amoniu, care transformă carbonatul acid în carbonat normal:

$$NH_4HCO_3 + NH_4OH = (NH_4)_2CO_3 + H_2O$$

De asemenea, carbamatul de amoniu formează cu cationii grupei (mai ales cu calciul) combinaţii solubile; soluţia se încălzeşte la 50—60°, pentru a transforma carbamatul de amoniu în carbonat de amoniu normal:

$$O = C\begin{cases} ONH_4 \\ NH_2 \end{cases} + HOH \longrightarrow O = C\begin{cases} ONH_4 \\ ONH_4 \end{cases}$$

Încălzirea nu trebuie să se facă la o temperatură mai ridicată, căci, în acest caz, carbonatul de amoniu s-ar descompune.

— Precipitarea cationilor grupei a IV-a se face în prezența clorurii de amoniu pentru a împiedica reacția:

$$5\ Mg^{2+} + 5\ (NH_4)_2CO_3 + HOH \longrightarrow 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + 10\ NH_4^+ + CO_2$$

Clorura de amoniu retrogradează disocierea electrolitică a carbonatului de amoniu prin ionul său comun și, în același timp, formează cu NH_4OH un amestec tampon, care scade pH al mediului de reacție la 8—9, la care precipitarea carbonatului bazic de magneziu nu poate avea loc (acesta se formează abia la pH $\sim$ 10).

Nu trebuie să se folosească un exces prea mare de NH_4Cl, căci în acest caz precipitarea cationilor grupei a IV-a ar fi incompletă.

Tabel

Separarea și identificarea cationilor din grupa carbonatului de amoniu (grupa a IV-a)

<table>
<tr><td colspan="2">Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}
+ NH_4OH + NH_4Cl (pH 8—9) + $(NH_4)_2CO_3$</td></tr>
<tr><td colspan="2">$BaCO_3$ $SrCO_3$ $CaCO_3$
+ CH_3COOHn</td></tr>
<tr><td colspan="2">Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+}
+ $K_2Cr_2O_7$ + CH_3COONa</td></tr>
<tr><td>Precipitat</td><td>Soluție</td></tr>
<tr><td rowspan="4">$BaCrO_4$
Se dizolvă în HCl și se fac reacțiile caracteristice pentru ionul Ba^{2+}:
— cu rodizont de sodiu;
— cu acid sulfuric diluat;
— cu cromat de potasiu.</td><td>Sr^{2+} Ca^{2+}
+ Na_2CO_3 2n</td></tr>
<tr><td>$SrCO_3$ $CaCO_3$
+ CH_3COOH n</td></tr>
<tr><td>Sr^{2+} Ca^{2+}
+ $(NH_4)_2SO_4$</td></tr>
<tr><td><table><tr><td>Precipitat</td><td>Soluție</td></tr><tr><td>$SrSO_4$</td><td>$(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$
Se fac reacțiile pentru identificarea ionului Ca^{2+}</td></tr></table></td></tr>
</table>

Scanned with OKEN Scanner

SEPARAREA ŞI IDENTIFICAREA CATIONILOR DIN GRUPA A V-A

În filtratul rămas după separarea cationilor din grupa a IV-a, se cercetează cationii din grupa a V-a. Întrucît filtratul conţine şi sărurile de amoniu, care au fost introduse în mersul analizei şi care ar împiedica cercetarea ionilor Mg^{2+}, Li^+, Na^+ şi K^+, este necesar ca acestea să fie îndepărtate în prealabil. Pentru aceasta, filtratul se evaporă la sec şi se calcinează uşor pînă nu se mai dezvoltă vapori albi. Rezidiul se ia după răcire cu puţină apă şi dacă este nevoie se filtrează. Într-o mică porţiune din soluţie se cercetează prezenţa ionului Mg^{2+} prin adăugare de hidroxid de amoniu. Dacă se formează un precipitat, se adaugă clorură de amoniu, pînă ce acesta se dizolvă, apoi fosfat de sodiu; apariţia unui precipitat alb cristalin indică prezenţa ionului Mg^{2+}.

Dacă magneziul este prezent, se procedează la îndepărtarea lui cu ajutorul hidroxidului de bariu. Înainte de aceasta, este necesar să se pună în evidenţă prezenţa ionului SO_4^{2-} şi să se îndepărteze acest ion.

În acest scop, soluţia care conţine cationii grupei a V-a se tratează cu $BaCl_2$ pînă la precipitarea completă a ionului SO_4^{2-} sub formă de $BaSO_4$; se adaugă $Ba(OH)_2$ pînă la reacţie bazică, se încălzeşte soluţia la fierbere şi apoi se filtrează.

Filtratul, care conţine excesul de ioni Ba^{2+} folosiţi la îndepărtarea ionului Mg^{2+}, se tratează cu carbonat de amoniu, hidroxid de amoniu şi clorură de amoniu, se încălzeşte la 60—70° şi apoi se filtrează. Filtratul se evaporă la sec şi se calcinează uşor pînă nu se mai dezvoltă vapori albi (pentru îndepărtarea sărurilor de amoniu). Rezidiul se ia cu puţină apă distilată şi, în soluţia astfel obţinută, se cercetează ionii Na^+, K^+, Li^+, prin reacţiile lor caracteristice:

— ionul Na^+ cu hexahidroxiantimoniatul de potasiu, cu acetatul de uranil şi de magneziu;

— ionul K^+ cu acidul tartric, cu cobaltiazotitul de sodiu, cu bismutotiosulfatul de sodiu, cu dipicrilamina etc.

— ionul Li^+ cu fosfatul de sodiu în mediu alcalin, cu feriperiodatul de potasiu.

Observaţie. Identificarea ionului Mg^{2+} prin precipitare cu NH_4OH nu este suficientă, din cauză că soluţia poate fi uneori tulbure; de aceea se execută şi reacţia cu fosfatul de sodiu.

Scanned with OKEN Scanner

— Din cauza numeroaselor operații de precipitare efectuate în mersul analizei, nu se pot evita pierderi din cantitățile inițiale de ioni alcalini. De altă parte, sub influența unora din reactivii utilizați, sticla vaselor cu care se lucrează poate să cedeze ioni alcalini soluției de analizat. De aceea, G. Longinescu și Gabriela Chaborski au propus să se cerceteze ionii Na^+ și K^+ la începutul analizei, prin metoda următoare:

Se îndepărtează sărurile de amoniu prin calcinare, apoi se îndepărtează ceilalți cationi prin fierberea soluției cu o suspensie de carbonat de bariu; sărurile de sodiu și potasiu rămîn în soluție. Se filtrează. O porțiune din filtrat se tratează cu K_2SO_4 10% pentru îndepărtarea ionului Ba^{2+} trecut în soluție, după care se cercetează ionul Na^+. În altă porțiune din filtrat, după îndepărtarea ionului Ba^{2+} cu Na_2SO_4, se cercetează cationul K^+.

CERCETAREA ANIONILOR

Anionii se cercetează întotdeauna după ce s-a efectuat analiza cationilor. Aceasta, deoarece alegerea celei mai potrivite metode pentru analiza anionilor depinde de prezența sau absența unor anumiți cationi. Totodată, din rezultatele obținute la analiza cationilor se poate deduce prezența sau absența unor anumiți anioni. De exemplu, dacă la cercetarea cationilor nu s-a găsit arsenul, la analiza anionilor nu se vor mai căuta anionii acestui element.

După cum s-a arătat, o serie de probe preliminare dau indicații prețioase cu privire la anionii prezenți în materialul de analizat.

La analiza anionilor se consideră de obicei următoarele cazuri:

I. **Substanța nu conține cationi din grupele I, a II-a, a III-a, a IV-a** (conține numai cationi din grupa a V-a).

În acest caz, o porțiune din substanță se dizolvă în apă și se determină reacția soluției la turnesol:

a) o reacție acidă arată prezența acizilor liberi sau a sărurilor acide cu reacție acidă;

b) o reacție alcalină arată prezența sărurilor acizilor slabi (carbonați, cianuri, sulfuri, borați, fosfați secundari sau terțiari, silicați);

c) o reacție neutră arată prezența sărurilor acizilor tari ai ionilor alcalini.

Dacă soluția este acidă, aceasta se neutralizează cu Na_2CO_3, ea servind mai departe la cercetarea anionilor; dacă soluția este bazică, o porțiune din ea se neutralizează cu CH_3COOH și se cercetează ionul NO_3^-, iar o altă porțiune se neutralizează cu HNO_3, după care se fac probele cu $BaCl_2$ și $AgNO_3$ pentru ceilalți anioni.

II. **Substanța conține cationi din grupele I, a II-a, a III-a, a IV-a,** ea fiind solubilă în apă sau acizi. Substanța solidă se tratează cu o soluție concentrată de carbonat de sodiu ($\sim 20\%$), pînă la reacție slab alcalină, se aduce la fierbere și apoi se filtrează (majoritatea cationilor precipită cu Na_2CO_3 sub formă de carbonați normali, carbonați bazici sau hidroxizi).

O porțiune din filtratul obținut după separarea precipitatului se neutralizează cu CH_3COOH și se cercetează anionii NO_2^- și NO_3^-.

O altă porțiune se neutralizează cu HNO_3, după care se fac probele cu $AgNO_3$ și $BaCl_2$ pentru ceilalți anioni.

III. **Substanța conține cationi din grupele I, a II-a, a III-a și a IV-a și** este insolubilă în acizi.

În acest caz, substanța de analizat se tratează cu o soluție concentrată de Na_2CO_3 (la fel ca mai sus) și apoi se supune dezagregării (vezi „Dizolvarea substanțelor").

PROBA CU $AgNO_3$

O porțiune din soluția neutră conținînd anionii se tratează cu un exces de $AgNO_3$.

Dacă nu se formează un precipitat, sînt absenți anionii din grupele I, a II-a, a III-a și a IV-a.

Dacă se formează un precipitat, se adaugă apă și se încălzește ușor. Dacă precipitatul se dizolvă, sînt prezenți anionii NO_2^-, SO_4^{2-}, CH_3COO^-, unul din ei sau în amestec. Dacă precipitatul nu se dizolvă, sînt prezenți anioni din grupele I, a II-a a III-a, a IV-a. În acest caz, precipitatul se tratează cu HNO_3 diluat și se încălzește ușor:

— Dacă precipitatul se dizolvă, sînt absenți anionii din grupa I, fiind prezenți anionii din grupele a II-a, a III-a și a IV-a. În soluția obținută se introduce amoniac pe peretele eprubetei și se observă inelul care se formează la zona de contact.

Un inel alb indică prezența anionilor din grupa a III-a.

Un inel colorat indică prezența anionilor din grupa a IV-a*; galben: PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, roșu: CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, brun-ciocolatiu: AsO_4^{3-}.

— Dacă precipitatul nu este solubil în HNO_3 diluat, sînt prezenți sigur anionii din grupa I. În filtrat se introduce NH_4OH pe peretele eprubetei; formarea unui inel indică prezența anionilor din grupele a III-a, a IV-a (vezi mai sus).

Precipitatul separat prin filtrare se trece într-o eprubetă, se tratează cu o soluție de sulfură de amoniu și se agită; precipită Ag_2S. Se filtrează, se concentrează soluția la un volum mic și se procedează la separarea halogenilor și pseudohalogenilor (vezi mai departe).

PROBA CU $BaCl_2$

O altă porțiune din soluția neutră se tratează cu $BaCl_2$ în mic exces:

— Dacă se formează un precipitat, sînt prezenți anionii din grupele a III-a, a IV-a, a VI-a. În acest caz, se tratează precipitatul cu HNO_3 diluat și se încălzește ușor: dizolvarea precipitatului indică prezența anionilor din grupele a III-a și a IV-a și absența anionilor din grupa a VI-a.

Dacă precipitatul nu se dizolvă, sînt prezenți sigur anionii din grupa a VI-a. Se filtrează. Filtratul se neutralizează cu NaOH diluat lipsit de CO_2; dacă se formează un precipitat, sînt prezenți și anionii din grupele a III-a, și a IV-a.

După efectuarea probelor de mai sus, se coordonează observațiile făcute și, pe baza acestora, se procedează la identificarea anionilor din grupele respective, prin reacțiile lor caracteristice.

---

* Apariția inelului colorat nu exclude prezența anionilor din grupa a III-a.

Scanned with OKEN Scanner

Cercetarea anionilor prin proba cu azotat de argint

Soluția neutră a amestecului de anioni se tratează cu un exces de azotat de argint

<table>
<tr><td>Nu se formează precipitat</td><td colspan="5">Se formează precipitat</td></tr>
<tr><td rowspan="11">Absenți anionii din grupele I, a III-a, a IV-a</td><td colspan="5">Dacă anionii SO_4^{2-}, NO_2^-, CH_3COO^- sînt în soluții concentrate, ei pot precipita; se diluează amestecul cu apă și se încălzește:</td></tr>
<tr><td>Precipitatul se dizolvă</td><td colspan="4">Precipitatul nu se dizolvă</td></tr>
<tr><td rowspan="9">Absenți anionii din grupele I, a III-a, a IV-a
Prezenți ionii SO_4^{2-}, NO_2^-, CH_3COO^-</td><td colspan="4">Sînt prezenți anionii din grupele I, a III-a și a IV-a; se tratează cu acid azotic și se încălzește.</td></tr>
<tr><td>Precipitatul se dizolvă</td><td colspan="3">Precipitatul nu se dizolvă</td></tr>
<tr><td rowspan="7">Absenți anionii din grupa I.
Prezenți anionii din grupele a III-a și a IV-a</td><td colspan="3">Prezenți anionii din grupa I. Se filtrează și se adaugă amoniac (soluție diluată) pe marginea eprubetei în care se găsește filtratul.</td></tr>
<tr><td colspan="2">Se formează un inel alb sau colorat la zona de contact dintre cele două soluții</td><td>Nu se formează inel</td></tr>
<tr><td colspan="2">*a*) inel alb: prezenți anioni din grupa a III-a

b) inel colorat: prezenți anionii din grupa a IV-a (a III-a)</td><td>Absenți anionii din grupele a III-a și a IV-a</td></tr>
</table>

Tabel

Cercetarea anionilor prin proba cu clorură de bariu

Soluția neutră a amestecului de anioni se tratează cu un exces de clorură de bariu

Nu se formează precipitat	Se formează precipitat			
	Se tratează cu acid clorhidric diluat și se încălzește			
Absenți anionii din grupele a III-a, a IV-a, a VI-a	Precipitatul se dizolvă	Precipitatul nu se dizolvă		
	Absenți anionii din grupa a VI-a	Prezenți anionii din grupa a VI-a Se filtrează; filtratul se neutralizează cu soluție diluată de hidroxid de sodiu (lipsită de carbonat)		
		Nu se formează un precipitat	Se formează un precipitat	
		Absenți anionii din grupele a III-a și a IV-a	Prezenți anionii din grupele a III-a și a IV-a	

Scanned with OKEN Scanner

AMESTECURI DE ANIONI

I. CERCETAREA BROMURILOR ALĂTURI DE IODURI

Varianta 1. La soluţia conţinînd anionii Br^- şi J^- se adaugă acid sulfuric diluat, sulfură de carbon şi cîteva picături soluţie de azotit de sodiu, apoi se agită bine; în prezenţa ionului J^-, stratul de sulfură de carbon se colorează în violet. Se separă sulfura de carbon prin decantare, se adaugă o nouă cantitate de sulfură de carbon şi se tratează cu apă de clor; în prezenţa bromului, stratul de sulfură de carbon se colorează în roşu-brun sau galben-brun, după cantitatea de ion Br^-.

Varianta a 2-a. La soluţia de cercetat se adaugă sulfură de carbon şi cîteva picături de apă de clor proaspătă şi se agită:

$$2\ J^- + Cl_2 = J_2 + 2\ Cl^-$$

Stratul de sulfură de carbon se colorează în violet. Se adaugă o nouă porţiune de apă de clor şi se agită. Operaţia se repetă de cîteva ori. După ce tot iodul a fost deplasat, apa de clor îl oxidează la acid iodic, incolor, deplasînd totodată bromul din bromuri:

$$J_2 + 5\ Cl_2 + 6\ H_2O = 2\ HJO_3 + 10\ HCl$$

$$2\ Br^- + Cl_2 = Br_2 + 2\ Cl^-$$

Stratul de sulfură de carbon se colorează în roşu-brun sau galben-brun, după cantitatea de brom.

Varianta a 3-a. Separarea se poate face folosind solubilitatea diferită a sărurilor de argint.

Soluţia de cercetat se tratează cu $AgNO_3$, în mediu de HNO_3, precipitatul format se separă prin filtrare şi apoi se tratează cu amoniac concentrat; bromura de argint trece în soluţie sub formă de complex amminat, iar pe filtru rămîne iodura de argint.

În continuare se procedează astfel: se tratează atît soluţia amoniacală, cît şi precipitatul cu sulfură de amoniu; se formează Ag_2S neagră, care se separă prin filtrare, apoi se acidulează filtratul cu HNO_3, se încălzeşte pentru alungarea H_2S, după care se execută reacţiile de identificare pentru ionii Br^- şi J^-.

Scanned with OKEN Scanner

II. CERCETAREA CLORURILOR, BROMURILOR ŞI IODURILOR ÎN AMESTEC

Varianta 1. Soluţia conţinînd ionii Br^-, Cl^-, J^- se tratează cu $AgNO_3$ în mediu de HNO_3.

Precipitatul format se separă prin filtrare şi apoi se tratează cu NH_3 în exces agitînd bine. În soluţie trece AgCl şi AgBr sub formă de $[Ag(NH_3)_2]Cl$ şi $[Ag(NH_3)_2]Br$. Se adaugă o nouă cantitate de NH_3 şi se agită, pentru a fi siguri că AgBr (mai greu solubilă în amoniac decît AgCl) a trecut în totalitate în soluţie, sub formă de complex amoniacal, apoi se filtrează; pe filtru rămîne AgJ.

Filtratul se tratează cu $(NH_4)_2S$, se agită, se filtrează pentru a îndepărta Ag_2S formată, apoi soluţia se acidulează cu HNO_3 şi se încălzeşte la fierbere. Soluţia serveşte mai departe la identificarea ionului Br^- prin reacţiile lui caracteristice.

La fel se procedează şi cu precipitatul de AgJ (aliniat precedent).

Ionul Cl^- se cercetează într-o probă de substanţă solidă iniţială, prin reacţia de formare a clorurii de cromil.

Varianta 2. Ionul Cl^- se cercetează prin reacţia de formare a clorurii de cromil.

Ionii Br^- şi J^- se cercetează în soluţie, după tehnica indicată la pag. 641, varianta 1 sau 2.

Varianta a 3-a. Se poate face o precipitare fracţionată cu $AgNO_3$ în mediu de HNO_3, care se bazează pe diferenţa dintre produşii de solubilitate ai halogenurilor de argint.

III. CERCETAREA CIANURILOR ALĂTURI DE IONII Cl^-, Br^-, J^-

Soluţia de cercetat se tratează cu $NaHCO_3$ (pH $\sim$ 8), se încălzeşte uşor şi se trece un curent de CO_2, prinzîndu-se gazul (HCN) într-o soluţie de $AgNO_3 + HNO_3$; se formează un precipitat alb de AgCN.

După îndepărtarea ionului CN^- sub formă de HCN, se cercetează ionii halogenaţi după indicaţiile de la punctul II.

IV. CERCETAREA TIOCIANAŢILOR ALĂTURI DE CLORURI ŞI BROMURI

Metoda Gh. Spacu

Soluţia de cercetat se tratează cu piridină (8—10 picături) şi apoi cu o soluţie de $CuSO_4$(10%) în exces. În prezenţa ionului NCS^- se formează un precipitat verde de $[Cu\ Py_2(SCN)_2]$. Se separă precipitatul format prin filtrare şi filtratul obţinut, după acidulare cu HNO_3, se tratează cu $AgNO_3$; se precipită AgCl şi AgBr. Halogenurile de argint se tratează cu NH_3 diluat, cînd trece în soluţie AgCl. La tratare ulterioară cu NH_3 concentrat trece în soluţie şi AgBr.

V. CERCETAREA IONILOR Cl^-, Br^-, J^- ALĂTURI DE IONUL NCS^-

Metoda Volhard

Soluţia de cercetat se tratează cu $AgNO_3$ în exces, cînd se depune un precipitat format din AgSCN, AgCl, AgBr şi AgJ, care se separă prin filtrare. Apoi se adaugă precipitatului HNO_3 concentrat şi se lasă pe baia de apă timp de 30—45 de minute; tiocianatul de argint se descompune, iar halogenurile de argint rămîn neatacate. Se filtrează.

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatul de halogenuri de argint se dezagregă cu $Zn + H_2SO_4$ sau se tratează cu sulfură de amoniu, după care se cercetează ionii Cl^-, Br^-, J^- (vezi punctul II).

VI. CERCETAREA IONILOR Cl^-, CN^-, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ŞI NCS^-

Cercetarea ionului Cl^-. Soluţia de cercetat (sau soluţia obţinută după îndepărtarea metalelor grele cu Na_2CO_3) se tratează cu H_2SO_4 şi $CuSO_4$; precipitatul format, care este un amestec de CuCN şi $Cu_2[Fe(CN)_6]$ $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ şi CuSCN, se separă prin filtrare şi se adaugă filtratului HNO_3 diluat şi $AgNO_3$; în prezenţa ionului Cl^- se formează un precipitat alb de AgCl.

Cercetarea ionului CN^-. Soluţia de cercetat se alcalinizează cu $NaHCO_3$ şi se trece un curent de CO_2, pentru a deplasa HCN, care este prins într-o soluţie de $AgNO_3 + HNO_3$; se formează un precipitat alb de AgCN.

Cercetarea ionilor $[Fe(CN)_6]^{4-}$ şi $[Fe(CN)_6]^{3-}$. După îndepărtarea HCN se iau două porţiuni din soluţie şi se acidulează cu HCl. Apariţia unui precipitat albastru, la adăugare de sare ferică în una din porţiuni, indică prezenţa ionului $[Fe(CN)_6]^{4-}$; apariţia unui precipitat albastru, la adăugare de sare feroasă, indică prezenţa ionului $[Fe(CN)_6]^{3-}$.

VII. CERCETAREA IONILOR S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}

Varianta 1. Soluţia conţinînd ionii S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} se acidulează cu acid acetic şi apoi se tratează cu acetat de cupru; în prezenţa ionului S^{2-}, se formează un precipitat negru de sulfură de cupru. Se filtrează şi filtratul se încălzeşte la fierbere; în prezenţa ionului $S_2O_3^{2-}$ se formează un precipitat negru de sulfură de cupru. Se filtrează şi filtratul se tratează cu o soluţie de $BaCl_2$; în prezenţa ionilor SO_3^{2-} şi SO_4^{2-} se precipită $BaSO_3$ şi $BaSO_4$. Se filtrează, se spală precipitatul cu apă distilată, apoi se tratează cu HCl:

— dacă precipitatul nu se dizolvă în totalitate, înseamnă că este prezent ionul SO_4^{2-};

— dacă precipitatul se dizolvă parţial sau în totalitate, filtratul se prinde într-o soluţie de iod; decolorarea soluţiei de iod, cu formarea unui precipitat de $BaSO_4$, indică prezenţa ionului SO_3^{2-}.

Varianta a 2-a. Metoda Votocek. O mică porţiune din soluţia de cercetat se alcalinizează uşor cu o soluţie de carbonat sau hidroxid, apoi se tratează cu o soluţie de nitroprusiat de sodiu; o coloraţie violetă indică prezenţa ionului S^{2-}.

În acest caz, se îndepărtează ionul S^{2-} din soluţia de cercetat prin tratare cu carbonat de cadmiu şi agitare; se precipită CdS, care se separă prin filtrare, apoi se adaugă filtratului o picătură de fenolftaleină şi se barbotează CO_2 pînă la decolorare.

Din soluţia decolorată cu CO_2 se iau 3 porţiuni:

— într-o porţiune se introduc cîteva picături soluţie de fucsină + verde malachit; decolorarea soluţiei indică prezenţa ionului SO_3^{2-};

— o altă porţiune se tratează cu HCl diluat şi se încălzeşte la fierbere; o degajare de SO_2 cu depunere de sulf indică prezenţa ionului $S_2O_3^{2-}$;

— a treia porţiune se acidulează cu HCl şi apoi se tratează cu $BaCl_2$; formarea unui precipitat indică prezenţa ionului SO_4^{2-}.

Scanned with OKEN Scanner

Varianta a 3-a. Soluția, conținînd ionii S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, se tratează cu carbonat de cadmiu și se agită bine; în prezența ionului S^{2-} se formează un precipitat galben de sulfură de cadmiu. Se filtrează. Filtratul se tratează cu $Sr(NO_3)_2$; în prezența ionilor SO_3^{2-} și SO_4^{2-} se precipită $SrSO_3$ și $SrSO_4$. Se filtrează:

— Filtratul obținut servește la punerea în evidență a ionului $S_2O_3^{2-}$ prin tratare cu HCl și încălzire la fierbere; se degajă SO_2 și se depune sulf.

— Precipitatul separat prin filtrare se spală cu apă, apoi se tratează cu HCl: dacă precipitatul nu se dizolvă în totalitate, înseamnă că este prezent ionul SO_4^{2-}; dacă precipitatul se dizolvă parțial sau în totalitate, se prinde filtratul într-o soluție de iod; decolorarea soluției de iod, cu formarea unui precipitat alb de $SrSO_4$, indică prezența ionului SO_3^{2-}.

Varianta a 4-a. Soluția conținînd ionii S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} se tratează cu carbonat de cadmiu, se agită bine; formarea unui precipitat galben indică prezența ionului S^{2-}. Se filtrează și se introduce în filtrat CH_3COOH diluat, care deplasează SO_2 din sulfiți (ionul SO_3^{2-} se poate cerceta și cu nitroprusiat de sodiu, în prezența $ZnSO_4$; apare o colorație roz). Apoi se adaugă HCl și se fierbe; apariția unui precipitat de sulf, cu degajare de SO_2, indică prezența ionului $S_2O_3^{2-}$. Se filtrează și se caută ionul SO_4^{2-} în filtrat, prin precipitare cu $BaCl_2$.

VIII. CERCETAREA IONILOR SC_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NCS^-

Metoda Gh. Spacu și P. Spacu

Soluția conținînd ionii SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-}, NCS^- se încălzește la fierbere și apoi se tratează cu o soluție concentrată de azotat de nichel-etilendiamină, luată în exces; se formează un precipitat violet-deschis (prezența ionului $S_2O_3^{2-}$). După răcire, soluția se filtrează și filtratul se tratează cu $Ba(NO_3)_2$; se precipită $BaSO_3$ și $BaSO_4$. Se filtrează:

— filtratul obținut servește la punerea în evidență a ionului NCS^- cu o soluție de $FeCl_3$ (colorație roșie).

Precipitatul separat prin filtrare se spală, apoi se tratează cu HCl diluat:

— dacă precipitatul nu se dizolvă în totalitate, înseamnă că este prezent ionul SO_4^{2-};

— dacă precipitatul se dizolvă parțial sau în totalitate, filtratul se prinde într-o soluție de iod; decolorarea soluției de iod cu separarea unui precipitat de $BaSO_4$ indică prezența ionului SO_3^{2-}.

IX. CERCETAREA IONULUI NO_3^- ALĂTURI DE IONUL NO_2^-

Într-o mică porțiune din soluția de analizat, se identifică ionul NO_2^- prin proba inelului de sulfat nitrozo-feros, *folosind H_2SO_4 diluat*. Dacă s-a constatat prezența ionului NO_2^-, acesta se îndepărtează prin tratarea soluției de analizat cu o soluție concentrată de uree, în mediu de H_2SO_4 diluat. După ce încetează degajarea azotului și bioxidului de carbon, se cercetează ionul NO_3^- fie cu difenilamina, fie prin proba inelului de sulfat nitrozo-feros, folosind *H_2SO_4 concentrat*.

Deoarece la îndepărtarea ionului NO_2^- cu uree, în mediu acid, se poate forma și HNO_3 în urma reacției:

$$3HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

s-a preconizat întrebuințarea azidei de sodiu, în soluție slab acidulată cu CH_3COOH, în locul ureei. După degajarea azotului, soluția se fierbe pentru a îndepărta acidul azothidric și, după răcire, se cercetează prezența ionului NO_3^-.

X. CERCETAREA IONILOR NO_2^- ȘI NO_3^- ALĂTURI DE IONII Br^-, J^-, ClO_3^-

Dacă ionii NO_2^- și NO_3^- se găsesc alături de ionii Br^-, J^-, ClO_3^-, se procedează astfel:

Într-o porțiune din soluția de analizat, se cercetează ionul NO_2^- cu $FeSO_4$ și H_2SO_4 diluat. Apoi se ia în lucru soluția de analizat, în care se reduce ionul ClO_3^- cu SO_2 și se precipită ionii Cl^-, Br^-, J^- cu perclorat de argint sau sulfat de argint; se filtrează, se îndepărtează ionul NO_2^- ca mai sus și la urmă se cercetează ionul NO_3^- cu $FeSO_4$ și H_2SO_4 concentrat.

Dacă ionul NO_2^- este absent, cercetarea ionului NO_3^- în prezența ionilor Br^-, J^-, ClO_3^- se face prin reducerea lui cu Al sau Zn în mediu alcalin, cînd se degajă NH_3.

Scanned with OKEN Scanner

MASA DE ANALIZĂ DIN FARMACIE

În rețeaua de control a Ministerului Sănătății și Prevederilor Sociale, masa de analiză din farmacie are un rol bine definit.

La această masă se execută controlul organoleptic și identificarea prescrisă de farmacopee la toate produsele medicamentoase intrate în farmacie, înainte de punerea acestora în consum. Acest control este indispensabil pentru prevenirea accidentelor ce s-ar putea produce ca urmare a pierderii sau schimbării unei etichete în timpul transportului, a înlocuirilor de substanțe sau a etichetării lor greșite dintr-o lipsă de atenție etc., toate acestea putînd să aibă uneori consecințe din cele mai grave.

Potrivit instrucțiunilor în vigoare, în fiecare unitate farmaceutică trebuie să existe un farmacist responsabil cu masa de analiză.

Farmacopeea presupune la cel care folosește metodele ei o perfectă cunoaștere a chimiei analitice și nu-i dă nici o explicație asupra reacțiilor chimice care stau la baza acestor metode.

Pentru a evita aplicarea mecanică a metodelor farmacopeei, deci pentru a nu fi un simplu executant care să se împiedice ușor și repede în cursul activității sale, responsabilul cu masa de analiză trebuie să cunoască și teoria asupra fenomenelor pe care le întîlnește în practica analitică.

El găsește în cuprinsul acestui manual toate reacțiile chimice care se folosesc la masa de analiză, precum și suportul lor teoretic necesar.

Pentru buna desfășurare a muncii la nivelul mesei de analiză, ceea ce se cere în primul rînd este organizarea locului de muncă.

Masa de analiză trebuie să fie așezată în apropierea unei surse de apă (robinet și chiuvetă). La mesele de analiză ale farmaciilor din mediul rural, sau din localități fără apă curentă, se pot folosi cazane metalice prevăzute cu robinet. Este necesar ca masa de analiză să primească lumină suficientă și să fie aranjată estetic.

Reactivii trebuie așezați pe poliţele unei etajere într-o ordine perfectă; cei uzuali într-o parte, cei folosiți mai rar în altă parte. Numărul și cantitățile de reactivi necesari pentru masa de analiză sînt cele indicate în instrucțiunile tipărite și difuzate de Direcția generală farmaceutică în toate unitățile farmaceutice.

Reactivii trebuie preparați numai cu apă distilată, după ce aceasta va fi verificată în conformitate cu prescripțiile farmacopeei romîne (pag. 85).

Responsabilul cu masa de analiză trebuie să-şi verifice reactivii periodic potrivit prescripţiilor farmacopeei romîne, indicate la prepararea reactivilor (pag. 779 ş.a.).

Este necesar să se aibă în vedere întrebuinţarea în analiză pe scară din ce în ce mai întinsă a reactivilor organici, din care mulţi au o specificitate mai mare decît cei anorganici. De aceea, responsabilul cu masa de analiză trebuie să se îngrijească de procurarea unor astfel de reactivi, deşi aceştia nu figurează în baremul actual de reactivi pentru masa de analiză.

Atragem atenţia asupra următorilor reactivi organici, care ar trebui folosiţi cu precădere, pentru care indicăm şi modul de preparare:

Reactivul organic	Ionii care se pot identifica	Tehnica preparării reactivului
— dipicrilamina	K^+	— 0,2 g reactiv se dizolvă în 2 ml soluţie de carbonat de sodiu 1 n şi 20 ml apă, se încălzeşte la fierbere şi se filtrează.
— chinalizarina:	Mg^{2+}	— soluţie alcoolică 10%
	ionii borului	— soluţie 0,01% în acid sulfuric concentrat
— galben de titan	Mg^{2+}	— soluţie alcoolică 0,05%
— rodizonat de sodiu	Ba^{2+} şi Sr^{2+}	— soluţie apoasă 5%
— acid picrolonic	Ca^{2+}	— soluţie apoasă 0,25%
— roşu de alizarină S	Al^{3+}	— soluţie apoasă 0,1%
— dipiridil	Fe^{2+}	— 0,5 g reactiv se dizolvă în 100 ml apă + 1 ml HCl 0,1 n
— fenartrolina	Fe^{2+}	— soluţie apoasă 0,5%
— difenilcarbazida	Cr^{3+}, Hg^{2+}	— soluţie alcoolică 1%
— benzidina	Cr^{3+}, SO_4^{2-}	— soluţie alcoolică 2%
— ditizona	Zn^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} Pb^{2+} etc.	— soluţie 0,01% în CCl_4 sau $CHCl_3$
— α-dimetilglioxima	Ni^{2+}, Fe^{2+}	— se dizolvă 0,10 g reactiv în 1 ml alcool, apoi se diluează cu apă la 10 ml
— difenilcarbazona	Hg^{2+}	— soluţie alcoolică 0,1%
— α-benzoinoxima	Cu^{2+}	— un volum soluţie alcoolică saturată de reactiv se amestecă cu două volume soluţie amoniac 1:1
— rodamina B	Sb^{3+}	— soluţie apoasă 0,01%
— tiouree	Bi^{3+}	— soluţie apoasă 10%
— cacotelina	Sn^{2+}	— soluţie apoasă saturată
— acid rubeanic	Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	— soluţie alcoolică 1%
— aluminona	Al^{3+}	— soluţie apoasă 0,1%
— alizarinat de zirconiu	SiO_3^{2-}	— 0,1 g $Zr(NO_3)_4$ se dizolvă în 20 ml HCl concentrat, se diluează cu apă la 100 ml şi se adaugă 100 ml soluţie alcoolică 0,1% alizarină S.
— antipirină	NO_2^-	— soluţie apoasă 5%
— difenilamină	NO_2^-, NO_3^- ClO_3^-	— 0,1 g reactiv în 100 ml acid sulfuric concentrat
— ferona	Fe^{3+}	— soluţie apoasă 0,2%
— fucsină + verde malachit	SO_3^{2-}	— 3 volume soluţie apoasă 0,025% fucsină se amestecă cu un volum soluţie 0,025% verde malachit

Scanned with OKEN Scanner

Reactivul organic	Ionii care se pot identifica	Tehnica preparării reactivului
— metafenilendiamină	S^{2-}	— 2 g clorhidrat de metafenilendiamină se dizolvă în 100 ml amoniac (1: 5); se decolorează cu 5 g cărbune animal
— nitron	NO_3^-	— soluție 10% în acid acetic
— α-nitrozo-β-naftol	Co^{2+}	— 0,1 g se dizolvă în 20 ml apă + 1 ml soluție NaOH 2 n și apoi se diluează cu apă la 200 ml.
— ozichinolină	Al^{3+}, Ng^{2+}	— soluție alcoolică 1%

Modul de întrebuințare a reactivilor de mai sus este arătat la reacțiile ionilor respectivi.

Deși la masa de analiză este obligatorie numai analiza calitativă a produselor medicamentoase intrate în farmacie, totuși ar fi de dorit să se efectueze și alte probe (de exemplu solubilitatea, punctul de topire, cercetarea impurităților), atunci cînd apare necesitatea acestor probe.

Evident, se impune multă economie, atît în ce privește reactivii întrebuințați, cît și cantitățile de substanțe luate în lucru pentru analiză.

La masa de analiză trebuie să existe un registru întocmit după modelul prevăzut în instrucțiuni, în care responsabilul trebuie să țină evidența la zi a analizelor efectuate.

Urmînd experiența farmaciei sovietice, în afară de controlul medicamentelor intrate în farmacie, responsabilul cu masa de analiză ar trebui să ajute pe colegii săi la explicarea unor fenomene neprevăzute care se pot ivi la efectuarea receptelor, cum ar fi spre exemplu comportarea unor medicamente în amestec (apariția unei colorații, a unui precipitat, a unei opalescențe etc.) și totodată să ajute la rezolvarea problemelor care se pun ca urmare a fenomenelor menționate.

Responsabilul cu masa de analiză ar trebui, de asemenea, să urmărească:

— dacă diviziunea la executarea diverselor forme medicamentoase magistrale se face bine;

— dacă pulberile și unguentele sînt omogene;

— dacă soluțiile injectabile sînt perfect limpezi;

— dacă se execută corect metodele de extracție a principiilor medicamentoși (decocții, infuzii etc.);

— dacă sterilizarea se face corect;

— dacă nu s-au făcut înlocuiri de ingrediente în rețetă;

— dacă nu s-au trecut în registrul de evidență ingrediente neprescrise în rețetă.

Verificarea de la ultimele două alineate este necesar să se facă prin folosirea de metode rapide și cu un consum minim de reactivi și produs de analizat.

Scanned with OKEN Scanner

Din acest punct de vedere, „analiza în picături" este mai indicată. Autorul acestei metode moderne este N.A.Tananaev. Lucrarea sa, intitulată „Analiza în picături", este tradusă și în limba romînă (Ed. tehnică, 1956).

Se poate folosi, de asemenea, „metoda microcristaloscopică". Autorul sovietic K. L. Malearov a publicat o lucrare intitulată „Microanaliza chimică calitativă", tradusă și aceasta în limba romînă (Ed. tehnică, 1953), în care se descrie amănunțit această metodă.

Aceste metode nu exclud întrebuințarea reactivilor organici, care permit determinări rapide și cu un consum mic de material.

Pentru orientarea responsabilului cu masa de analiză în ceea ce privește analiza substanțelor medicamentoase anorganice necunoscute, dăm alăturat un mers al analizei calitative a substanțelor înscrise în farmacopeea romînă, în care se folosesc atît caractere fizice (starea de agregare, culoarea, solubilitatea), cît și unele din caracterele lor chimice.

O primă împărțire se face după starea de agregare, în lichide și solide.

Folosind reacția la turnesol a substanțelor în stare lichidă, acestea se împart în trei grupe:

a) substanțe cu reacție acidă la turnesol: HCl, $ZnCl_2$, H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, H_2O_2.

b) substanțe cu reacție alcalină la turnesol: NH_3, apa de var.

c) substanțe neutre la turnesol: H_2O.

Folosind apoi reacțiile de precipitare cu $AgNO_3$ și $BaCl_2$ sau încălzirea se ajunge la identificarea succesivă a acestor substanțe.

Substanțele solide se împart întîi după culoare în: colorate și albe. Cele albe se împart la rîndul lor în trei grupe: solubile în apă (la rece și la cald), solubile în acizi și solubile în alți dizolvanți. Cel mai mare grup îl formează cele solubile în apă, care se clasifică după reacția la turnesol, precipitare cu azotat de argint, cu clorură de bariu sau prin alte reacții.

Schema alăturată permite să se ajungă în scurt timp, prin eliminare, la 1—2 substanțe, care pot fi identificate exact prin efectuarea reacțiilor caracteristice ale cationului și anionului respectiv.

★

După părerea noastră, în afara rolului ce-i este atribuit în cadrul rețelei de control al medicamentelor, masa de analiză ar trebui să devină nucleul în jurul căruia să se înfiripeze o activitate de cercetare științifică, ceea ce ar contribui la ridicarea continuă a nivelului pregătirii profesionale.

Pentru aceasta, ar trebui desigur să se dezvolte activitatea la masa de analiză, extinzîndu-se și la analiza cantitativă. Nu este prea ușor, dar nici prea greu și fără îndoială, cine va voi va putea realiza acest lucru.

Scanned with OKEN Scanner

Greutățile atomice ale elementelor

Tabelul I

Nr. crt.	Elementul	Simbolul	Numărul de ordine	Greutatea atomică
1	Actiniu	Ac	89	227,04
2	Aluminiu	Al	13	26,98
3	Americiu	Am	95	243
4	Argint	Ag	47	107,880
5	Argon	Ar	18	39,944
6	Arsen	As	33	74,91
7	Astatiniu	At	85	210
8	Aur	Au	79	197,2
9	Azot (nitrogen)	N	7	14,008
10	Bariu	Ba	56	137,36
11	Beriliu	Be	4	9,013
12	Berkeliu	Bk	97	249*
13	Bismut	Bi	83	209,00
14	Bor	B	5	10,82
15	Brom	Br	35	79,916
16	Cadmiu	Cd	48	112,41
17	Calciu	Ca	20	40,08
18	Californiu	Cf	98	251*
19	Carbon	C	6	12,010
20	Ceriu	Ce	58	140,13
21	Cesiu	Cs	55	132,91
22	Clor	Cl	17	35,457
23	Cobalt	Co	27	58,94
24	Crom	Cr	24	52,01
25	Cupru	Cu	29	63,54
26	Curium	Cm	96	247
27	Dysprosiu	Dy	66	162,51
28	Einsteiniu	Es	99	254
29	Erbiu	Er	68	167,27
30	Europiu	Eu	63	152,0
31	Fermiu	Fm	100	253
32	Fier	Fe	26	55,85
33	Fluor	F	9	19
34	Fosfor	P	15	30,975
35	Franciu	Fr	87	223
36	Gadoliniu	Gd	64	157,26
37	Galiu	Ga	31	69,72
38	Germaniu	Ge	32	72,60
39	Hafniu	Hf	72	178,5
40	Heliu	He	2	4,003
41	Hidrogen	H	1	1,008
42	Holmiu	Ho	67	164,94
43	Indiu	In	49	114,82
44	Iod	J	53	126,91
45	Iridiu	Ir	77	193,1
46	Kripton	Kr	36	83,80
47	Lantan	La	57	138,92
48	Litiu	Li	3	6,940
49	Luteţiu	Lu	71	174,99
50	Magneziu	Mg	12	24,32
51	Mangan	Mn	25	54,93
52	Mendeleeviu	Mv	101	256
53	Mercur (Hydrargyr)	Hg	80	200,61
54	Molibden	Mo	42	95,95
55	Neodim	Nd	60	144,27

Scanned with OKEN Scanner

(continuare) Tabelul I

Nr. crt.	Elementul	Simbolul	Numărul de ordine	Greutatea atomică
56	Neon	Ne	10	20,183
57	Neptuniu	Np	93	237
58	Nichel	Ni	28	58,71
59	Niobiu	Nb	41	92,91
60	Nobeliu	No	102	—
61	Osmiu	Os	76	190,2
62	Oxigen	O	8	16,0000
63	Paladiu	Pd	46	106,4
64	Platină	Pt	78	195,09
65	Plumb	Pb	82	207,21
66	Plutoniu	Pu	94	242
67	Poloniu	Po	84	210
68	Potasiu	K	19	39,100
69	Praseodim	Pr	59	140,92
70	Prometiu	Pm	61	147
71	Protactiniu	Pa	91	231,00
72	Radiu	Ra	88	226,05
73	Radon	Rn	86	222,00
74	Reniu	Re	75	186,22
75	Rhodiu	Rh	45	102,91
76	Rubidiu	Rb	37	85,48
77	Ruteniu	Ru	44	101,7
78	Samariu	Sm	62	150,35
79	Scandiu	Sc	21	44,96
80	Seleniu	Se	34	78,96
81	Siliciu	Si	14	28,09
82	Sodiu (Natriu)	Na	11	22,991
83	Staniu	Sn	50	118,70
84	Stibiu (Antimoniu)	Sb	51	121,76
85	Stronțiu	Sr	38	87,63
86	Sulf	S	16	32,06
87	Taliu	Tl	81	204,39
88	Tantal	Ta	73	180,88
89	Technețiu	Tc	43	99,913
90	Telur	Te	52	127,61
91	Terbiu	Tb	65	158,93
92	Titan	Ti	22	47,90
93	Thoriu	Th	90	232,12
94	Tuliu	Tu	69	168,94
95	Uraniu	U	92	238,07
96	Vanadiu	V	23	50,95
97	Wolfram (Tungsten)	W	74	183,86
98	Xenon	X	54	131,3
99	Yterbiu	Yb	70	173,04
100	Ytriu	Y	39	88,92
101	Zinc	Zn	30	65,38
102	Zirconiu	Zr	40	91,22

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11

Potenţiale redox normale în raport cu electrodul normal de hidrogen la 25°

Sistemul		E_0 în volţi
Ag^{2+}	$+ e \rightleftarrows Ag^{+}$	+ 1,98
Ag^{+}	$+ e \rightleftarrows Ag$	+ 0,7995
$[Ag(CN)_2]^{-}$	$+ e \rightleftarrows Ag + 2\ CN^{-}$	− 0,29
$[Ag(NH_3)_2]^{+}$	$+ e \rightleftarrows Ag + 2\ NH_3$	+ 0,37
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$+ e \rightleftarrows Ag + 2\ S_2O_3^{2-}$	+ 0,01
$[Ag(SO_3)_2]^{3-}$	$+ e \rightleftarrows Ag + 2\ SO_3^{2-}$	+ 0,30
Al^{3+}	$+ 3e \rightleftarrows Al$	− 1,67
$[Al(OH)_4]^{-}$	$+ 3e \rightleftarrows Al + 4\ HO^{-}$	− 2,35
$HAsO_2 + 3H^{+}$	$+ 3e \rightleftarrows As + 2\ H_2O$	+ 0,2475
$As + 3H^{+}$	$+ 3e \rightleftarrows AsH_3$	− 0,54
$As + 3H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows AsH_3 + 3\ HO^{-}$	− 1,37
$H_3AsO_4 + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows HAsO_2 + 2\ H_2O$	+ 0,559
$AsO_4^{3-} + 2H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows AsO_2^{-} + 4\ HO^{-}$	− 0,71
$AO_2^{-} + 2H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows As + 4\ HO^{-}$	− 0,68
Au^{3+}	$+ 3e \rightleftarrows Au$	+ 1,42
Au^{3+}	$+ 2e \rightleftarrows Au^{+}$	+ 1,29
Au^{+}	$+ e \rightleftarrows Au$	+ 1,68
$[AuBr_2]^{-}$	$+ e \rightleftarrows Au + 2\ Br^{-}$	+ 0,96
$[AuBr_4]^{-}$	$+ 2e \rightleftarrows [AuBr_2]^{-} + 2\ Br^{-}$	+ 0,82
$[Au(CN)_2]^{-}$	$+ e \rightleftarrows Au + 2\ CN^{-}$	− 0,60
$[AuCl_4]^{-}$	$+ 3e \rightleftarrows Au + 4\ Cl^{-}$	+ 1,00
$H_2BO_3^{-} + H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows B + 4\ HO^{-}$	− 2,5
$[BF_4]^{-}$	$+ 3e \rightleftarrows B + 4\ F^{-}$	− 1,06
Ba^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Ba$	− 2,90
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows Ba + 2\ HO^{-} + 8\ H_2O$	− 2,97
$BiO^{+} + 2H^{+}$	$+ 3e \rightleftarrows Bi + H_2O$	+ 0,32
$Bi + 3H^{+}$	$+ 3e \rightleftarrows BiH_3$	(− 0,8)
$[BiCl_4]^{-}$	$+ 3e \rightleftarrows Bi + 4\ Cl^{-}$	+ 0,16
$NaBiO_3 + 4H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows BiO^{+} + Na^{+} + 2\ H_2O$	> + 1,8
$BiOCl + 2H^{+}$	$+ 3e \rightleftarrows Bi + H_2O + Cl^{-}$	~ + 0,159
Br_2	$+ 2e \rightleftarrows 2\ Br^{-}$	+ 1,0652
Br_2 (în mediu apos)	$+ 2e \rightleftarrows 2\ Br^{-}$	+ 1,087
Br_3^{-}	$+ 2e \rightleftarrows 3Br^{-}$	+ 1,05
$2\ HBrO + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows Br_2 + 2H_2O$	+ 1,59
$2\ BrO^{-} + 2H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows Br_2 + 4HO^{-}$	+ 0,45
$HBrO + H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows Br^{-} + H_2O$	+ 1,35
$BrO^{-} + H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows Br^{-} + 2HO^{-}$	+ 0,76
$BrO_3^{-} + 5H^{+}$	$+ 4e \rightleftarrows HBrO + 2H_2O$	+ 1,45
$BrO_3^{-} + 2H_2O$	$+ 4e \rightleftarrows BrO^{-} + 4HO^{-}$	+ 0,54
$2\ BrO_3^{-} + 12H^{+}$	$+10e \rightleftarrows Br_2 + 6H_2O$	+ 1,52
$2\ BrO_3^{-} + 6H_2O$	$+10e \rightleftarrows Br_2 + 12\ HO^{-}$	+ 0,51
$BrO_3^{-} + 6H^{+}$	$+ 6e \rightleftarrows Br^{-} + 3H_2O$	+ 1,44
$BrO_3^{-} + 3H_2O$	$+ 6e \rightleftarrows Br^{-} + 6HO^{-}$	+ 0,60
$(CN)_2 + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows 2\ HCN$	+ 0,33
$(CNS)_2$	$+ 2e \rightleftarrows 2\ CNS^{-}$	+ 0,77
$2\ HCNO + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows 2H_2O + (CN)_2$	− 0,27
$OCN^{-} + H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows CN^{-} + 2HO^{-}$	− 0,97
$HCOOH + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows HCHO + H_2O$	− 0,01
$CO_2 + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows HCOOH$	− 0,14
$2\ CO_2 + 2H^{+}$	$+ 2e \rightleftarrows H_2C_2O_4$	− 0,49
Ca^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Ca$	− 2,87
$Ca(OH)_2$	$+ 2e \rightleftarrows Ca + 2\ HO^{-}$	− 3,02
Cd^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Cd$	− 0,4020
$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$+ 2e \rightleftarrows Cd + 4\ NH_3$	− 0,597
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows Cd + 4\ CN^{-}$	− 0,90

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul		E_0 în volți
$[Ce(SO_4)_3]^{2-}$	$+ e \rightleftarrows Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	+ 1,44
Cl_2	$+ 2e \rightleftarrows 2 Cl^-$	+ 1,358
$2 HClO + 2H^+$	$+ 2e \rightleftarrows Cl_2 + 2 H_2O$	+ 1,63
$2 ClO^- + 2H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows Cl_2 + 2 HO^-$	+ 0,52
$ClO^- + H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows Cl^- + 2 HO^-$	+ 0,94
$HClO_2 + 2 H^+$	$+ 2e \rightleftarrows HClO + H_2O$	+ 1,63
$2 HClO_2 + 6 H^+$	$+ 6e \rightleftarrows Cl_2 + 4 H_2O$	+ 1,63
$HClO_2 + 3 H^+$	$+ 4e \rightleftarrows Cl^- + 2 H_2O$	+ 1,56
$2 ClO_3^- + 12 H^+$	$+10e \rightleftarrows Cl_2 + 6 H_2O$	+ 1,47
$ClO_3^- + 6 H^+$	$+ 6e \rightleftarrows Cl^- + 3 H_2O$	+ 1,45
$ClO_3^- + 3 H_2O$	$+ 6e \rightleftarrows Cl^- + 6 HO^-$	+ 0,62
$2 ClO_2 + 8 H^+$	$+ 8e \rightleftarrows Cl_2 + 4 H_2O$	+ 1,53
$ClO_4^- + 8 H^+$	$+ 8e \rightleftarrows Cl^- + 4 H_2O$	+ 1,34
$ClO_4^- + 4 H_2O$	$+ 8e \rightleftarrows Cl^- + 8 HO^-$	+ 0,51
Co^{3+}	$+ e \rightleftarrows Co^{2+}$	+ 1,842
Co^{3+}	$+ 3e \rightleftarrows Co$	+ 0,43
Co^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Co$	− 0,277
$[Co(CN)_6]^{3-}$	$+ e \rightleftarrows [Co(CN)_6]^{4-}$	− 0,83
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$+ e \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+ 0,1
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	$+ 2e \rightleftarrows Co + 6 NH_3$	− 0,422
Cr^{3+}	$+ e \rightleftarrows Cr^{2+}$	− 0,41
Cr^{3+}	$+ 3e \rightleftarrows Cr$	− 0,71
Cr^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Cr$	− 0,86
$[Cr(OH)_4]^-$	$+ 3e \rightleftarrows Cr + 4 HO^-$	− 1,2
$CrO_4^{2-} + 4 H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows Cr(OH)_3 + 5 HO^-$	− 0,12
$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+$	$+ 6e \rightleftarrows 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$	+ 1,36
Cu^{2+}	$+ e \rightleftarrows Cu^+$	+ 0,167
Cu^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Cu$	+ 0,3448
Cu^+	$+ e \rightleftarrows Cu$	+ 0,522
$[Cu(CN)_2]^-$	$+ e \rightleftarrows Cu + 2CN^-$	− 0,43
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$+ 2e \rightleftarrows Cu + 4 NH_3$	− 0,05
F_2	$+ 2e \rightleftarrows 2 F^-$	+ 2,85
Fe^{3+}	$+ e \rightleftarrows Fe^{2+}$	+ 0,771
Fe^{3+}	$+ 3e \rightleftarrows Fe$	− 0,036
Fe^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Fe$	− 0,440
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$+ e \rightleftarrows [Fe(CN)_6]^{4-}$	+ 0,36
$Fe(OH)_3$	$+ e \rightleftarrows Fe(OH)_2 + HO^-$	− 0,56
$FeO_4^{2-} + 8H^+$	$+ 3e \rightleftarrows Fe^{3+} + 4 H_2O$	> + 1,9
$2 H^+$	$+ 2e \rightleftarrows H_2$	± 0,0000
$2 H^+ (10^{-7} m)$	$+ 2e \rightleftarrows H_2$	− 0,414
H_2	$+ 2e \rightleftarrows 2 H^-$	− 2,33
$H_2O_2 + 2 H^+$	$+ 2e \rightleftarrows 2 H_2O$	+ 1,77
$HO_2^- + H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows 3 HO^-$	+ 0,87
$2 Hg^{2+}$	$+ 2e \rightleftarrows Hg_2^{2+}$	+ 0,910
Hg^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows Hg$	+ 0,854
Hg_2^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows 2 Hg$	+ 0,7986
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows Hg + 4 CN^-$	− 0,37
$[HgJ_4]^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows Hg + 4 J^-$	− 0,04
J_2	$+ 2e \rightleftarrows 2 J^-$	+ 0,5345
J_3^-	$+ 2e \rightleftarrows 3 J^-$	+ 0,5355
$2 JCl$	$+ 2e \rightleftarrows J_2 + 2 Cl^-$	+ 1,19
$2 JO_3^- + 12 H^+$	$+10e \rightleftarrows J_2 + 6 H_2O$	+ 1,195
$JO_3^- + 6 H^+$	$+ 6e \rightleftarrows J^- + 3 H_2O$	+ 1,085
$2 H_5JO_6 + 14 H^+$	$+14e \rightleftarrows J_2 + 12 H_2O$	~ + 1,37
$H_5JO_6 + 7 H^+$	$+ 8e \rightleftarrows J^- + 6 H_2O$	(+ 1,26)
K^+	$+ e \rightleftarrows K$	− 2,922

Scanned with OKEN Scanner

Sistemul			E_0 în volți
Li^+	$+ e \rightleftarrows$	Li	$-3,02$
Mg^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Mg	$-2,34$
Mn^{4+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Mn^{2+}	$+1,84$
Mn^{3+}	$+ e \rightleftarrows$	Mn^{2+}	$+1,51$
Mn^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Mn	$-1,05$
$[Mn(CN)_6]^{3-}$	$+ e \rightleftarrows$	$[Mn(CN)_6]^{4-}$	$-0,22$
$MnO_2 + 4\ H^+$	$+ e \rightleftarrows$	$Mn^{3+} + 2\ H_2O$	$+1,1$
$MnO_2 + 4\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	$+1,28$
$MnO_4^{2-} + 2\ H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows$	$MnO_2 + 4\ HO^-$	$+0,58$
$MnO_4^- + 4\ H^+$	$+ 3e \rightleftarrows$	$MnO_2 + 2\ H_2O$	$+1,67$
$MnO_4^- + 2\ H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows$	$MnO_2 + 4\ HO^-$	$+0,57$
MnO_4^-	$+ e \rightleftarrows$	MnO_4^{2-}	$+0,54$
$MnO_4^- + 8\ H^+$	$+ 5e \rightleftarrows$	$Mn^{2+} + 4\ H_2O$	$+1,52$
$HNO_2 + H^+$	$+ e \rightleftarrows$	$NO + H_2O$	$+0,99$
$NO_2^- + H_2O$	$+ e \rightleftarrows$	$NO + 2\ HO^-$	$-0,46$
$2\ NO_2^- + 4\ H_2O$	$+ 6e \rightleftarrows$	$N_2 + 8\ HO^-$	$+0,41$
$HNO_2 + 7\ H^+$	$+ 6e \rightleftarrows$	$NH_4^+ + 2\ H_2O$	$+0,86$
$NO_3^- + 3\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$HNO_2 + H_2O$	$+0,94$
$NO_3^- + H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows$	$NO_2^- + 2\ HO^-$	$+0,01$
$NO_3^- + 2\ H^+$	$+ e \rightleftarrows$	$NO_2 + H_2O$	$+0,81$
$NO_3^- + 4\ H^+$	$+ 3e \rightleftarrows$	$NO + 2\ H_2O$	$+0,96$
$NO_3^- + 2\ H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows$	$NO + 4\ HO^-$	$-0,14$
$2\ NO_3^- + 12\ H^+$	$+10e \rightleftarrows$	$N_2 + 6\ H_2O$	$+1,24$
$NO_3^- + 8\ H^+$	$+ 6e \rightleftarrows$	$NH_2OH \cdot H^+ + 6H_2O$	$+0,73$
$NO_3^- + 10\ H^+$	$+ 8e \rightleftarrows$	$NH_4^+ + 3\ H_2O$	$+0,87$
Ni^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Ni	$-0,250$
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	$+ 2e \rightleftarrows$	$Ni + 6\ NH_3$	$-0,48$
$O_2 + 2\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	H_2O_2	$+0,682$
$O_2 + 4\ H^+$	$+ 4e \rightleftarrows$	$2\ H_2O$	$+1,229$
$O_3 + 2\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$O_2 + H_2O$	$+2,07$
$H_2PO_2^-$	$+ e \rightleftarrows$	$P + 2\ HO^-$	$-1,82$
$H_3PO_3 + 2\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$HPO_2H_2 + H_2O$	$-0,59$
$HPO_3^{2-} + 2\ H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows$	$PO_2H_2^- + 3\ HO^-$	$-1,65$
$H_3PO_4 + 2\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$H_3PO_3 + H_2O$	$-0,20$
Pb^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Pb	$-0,126$
Pb^{4+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Pb^{2+}	$+1,69$
Pb^{4+}	$+ 4e \rightleftarrows$	Pb	$+0,78$
$PbO_2 + 4\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$Pb^{2+} + 2\ H_2O$	$+1,456$
Pd^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Pd	$+0,83$
Pt^{2+}	$+ 2e \rightleftarrows$	Pt	$+1,10$
$[PtBr_4]^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows$	$Pt + 4\ Br^-$	$+0,68$
$[PtCl_6]^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows$	$[PtCl_4]^{2-} + 2\ Cl^-$	$+0,72$
Rb^+	$+ e \rightleftarrows$	Rb	$+2,99$
S	$+ 2e \rightleftarrows$	S^{2-}	$-0,508$
$S + 2\ H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	H_2S	$+0,141$
S_2^{2-}	$+ 2e \rightleftarrows$	$2\ S^{2-}$	$-0,51$
$S_4O_6^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows$	$2\ S_2O_3^{2-}$	$+0,15$
$2\ H_2SO_3 + 2\ H^+$	$+ 4e \rightleftarrows$	$S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	$+0,40$
$2\ SO_3^{2-} + 3H_2O$	$+ 4e \rightleftarrows$	$S_2O_3^{2-} + 6HO^-$	$-0,58$
$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+ 2e \rightleftarrows$	$H_2SO_3 + H_2O$	$+0,20$
$SO_4^{2-} + H_2O$	$+ 2e \rightleftarrows$	$SO_3^{2-} + 2\ HO^-$	$-0,90$
$2\ SO_4^{2-} + 10\ H^+$	$+ 8e \rightleftarrows$	$S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	$+0,30$
$S_2O_8^{2-}$	$+ 2e \rightleftarrows$	$2\ SO_4^{2-}$	$+2,05$
$Sb + 3H^+$	$+ 3e \rightleftarrows$	SbH_3	$-0,51$
$SbO^+ + 2\ H^+$	$+ 3e \rightleftarrows$	$Sb + H_2O$	$+0,212$
$SbO_2^- + 2\ H_2O$	$+ 3e \rightleftarrows$	$Sb + 4\ HO^-$	$-0,66$

Scanned with OKEN Scanner

(continuare) Tabelul II

Sistemul	E_0 în volți
$Sb_2O_5 + 6\,H^+ + 4e \rightleftarrows 2\,SbO^+ + 3H_2O$	+ 0,64
$Se^{3+} + 3e \rightleftarrows Se$	~ — 2,0
$Sn^{4+} + 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	+ 0,15
$Sn^{2+} + 2e \rightleftarrows Sn$	— 0,136
$Sn^{4+} + 4e \rightleftarrows Sn$	+ 0,01
$[Sn(OH)_3]^- + 2e \rightleftarrows Sn + 3HO^-$	— 0,79
$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^- + 3\,HO^-$	— 0,96
$Sr^{2+} + 2e \rightleftarrows Sr$	— 2,89
$Te + 2e \rightleftarrows Te^{2-}$	— 0,92
$Ti^{3+} + e \rightleftarrows Ti^{2+}$	— 0,37
$Tl^{3+} + 2e \rightleftarrows Tl^+$	+ 1,25
$Tl^+ + e \rightleftarrows Tl$	— 0,3363
$Tl^{3+} + 3e \rightleftarrows Tl$	+ 0,72
$V^{3+} + e \rightleftarrows V^{2+}$	— 0,20
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftarrows V^{3+} + H_2O$	+ 0,314
$W^{3+} + 3e \rightleftarrows W$	> — 0,05
$Zn^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn$	— 0,7620
$[Zn(CN)_4]^{2-} + 2e \rightleftarrows Zn + 4\,CN^-$	— 1,26
$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2e \rightleftarrows Zn + 4HO^-$	— 1,216
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e \rightleftarrows Zn + 4NH_3$	— 1,03
$Na^+ + e \rightleftarrows Na$	— 2,712

BIBLIOGRAFIE

1. ALEKSEEV V. N. — Kacestvennîi analiz, Goshimizdat, 1953.
2. ALEKSEEVSKI E. V., GOLȚ R. K., MUSAKIN A. P. — Analiza cantitativă, Editura tehnică, București, 1955.
3. ATANASIU I. A., FACSKO G. — Electrochimia. Principii teoretice, Editura tehnică, București, 1958.
4. ARMEANU V. — Chimie analitică (note de curs), Ed. Ministerului Învățămîntului și Culturii, 1954.
5. AUDRIETH L. F. și KLEINBERG J. — Non-Aqueons Solvents, Ed. Wiley, New-York, 1953.
6. AUGER V. — Principes de l'analyse chimique, Collection Armand Colin, Paris, 1931.
7. BABKO A. K. — Harkovi Zapiski K.D.U., 1939, nr. 4, p. 81.
8. BENEDETTI-PICHLER A. A. — Microtechnique of Inorganic Analysis, Ed. John Wiley, New-York, 1942.
9. BLOK N. I. — Analiza chimică calitativă, Editura tehnică, București, 1955.
10. BORN M. — *Ztsch. f. Phys*, 1926, nr. 37, p. 863; nr. 38, p. 803.
11. BRÖNSTED J. N. — *Rec. Trav. chim.* 1923, nr. 42, p. 78; *Chem. Rev.*, 1928, nr. 5, p. 231.
12. CĂDARIU I. — Curs de chimie fizică, partea a IV-a. Structura materiei, ed. a II-a. Litografia Învățămîntului, Cluj, 1956.
13. CERNĂTESCU R., PONI MARGARETA — Tratat elementar de chimie anorganică partea I, Ed. Institutul Politehnic, Iași, 1951.
14. CHARLOT G. — L'analyse qualitative et les reactions en solutions, ed. IV, Ed. Masson, Paris, 1957.
15. CHARLOT G. și BÉZIER D. — Analyse quantitative minérale, Ed. Masson, Paris, 1955.
16. KIREEV V. A. — Curs de chimie fizică, Editura tehnică, București, 1954.
17. CIOGOLEA GH., POPPER E. și colaboratori — Lucrări practice de chimie analitică cantitativă (gravimetrie și volumetrie), litografia I.M.F., București, 1958.

Scanned with OKEN Scanner

18. CIOGOLEA GH. — Chimie analitică calitativă (note de curs) litografia I.M.F., București, 1956.
19. CORENBLAT G. D. — Îndreptar pentru farmaciile din instituțiile curative, Editura de Stat, București, 1951.
20. KORSUNSKI M. I. — Nucleul atomic, Editura tehnică, București, 1952.
21. KRASOVSKI N. P. — Chimie analitică (analiza cantitativă), Editura tehnică, București, 1952.
22. DELABY R. și GAUTHIER J. A. — Analyse quantitative minérale à l'aide des stilliréactions, Paris, 1940.
23. DRĂGULESCU G. — Analiza chimică volumetrică, Ed. Universității din Cluj-Timișoara, 1947.
24. EGGERT J. și HOOCK L. — Traité de chimie physique, Paris, 1946.
25. ERDEY-GRÚZ TIBOR și SCHAY GÊZA — Chimie fizică teoretică, vol. I și II, Editura tehnică, București, 1958.
26. EYRING H., WALTEN J. și KIMBALL G. E. — Quantum chemistry, Ed. J. Wiley, New-York, 1944.
27. FALKENHAGEN H. — Elektrolyte, Leipzig, 1950.
28. FEIGL F. — Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Ed. Academic Press, New-York, 1949.
29. FRESENIUS W. și JANDER G. — Handbuch der analytischen Chemie, Ed. I. Springer, Berlin, 1944, 1955.
30. GEILMANN W. — Bider zur qualitativen Mikroanalyse Stoffe, Verlagchemie, Weinheim, 1954.
31. GLADSSTONE S. An introduction to Elektrochemistry, New-York, 1955.
32. GLINKA N. L. — Chimie generală, Editura tehnică, București, 1958.
33. GOLDANSKI V. I. — Elemente noi în sistemul periodic al lui D. I. Mendeleev, Editura tehnică, București, 1957.
34. GRINBERG A. A. — Introducere în chimia combinațiilor complexe, Editura tehnică, București, 1957.
35. HOPKIN și WILLIAMS — Réactifs organiques en analyse minérale, Ed. Dunod, 1947.
36. JANDER G și WENDT H. — Lehrbuch der analytischen Chemie und preparativen anorganischen Chemie, 1954.
37. IAȚIMIRSKI K. B. și VASILIEV V. P. — Konstant nestoikosti kompleksnîh Soedinemi, Ed. Acad. de științe a U.R.S.S., Moskova, 1959.
38. IAȚIMIRSKI K. B. — Dokl. Acad. Nauk. S.S.S.R., 1951, nr. 77, p. 819.
39. IAȚIMIRSKI K. B. — *J. Anal. Him.* 1954, nr. 5.
40. KOLTHOFF I. M., LATINEN H. — pH and electrotitrations, Ed. J. Wiley, New-York, 1947.
41. KOLTHOFF I. M., STENGER V. A. — Obemnîi analiz, vol. I, Goshimizdat, 1950.
42 KOLTHOFF I. M. — L'emploi des indicateurs colorés, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1926.
42. bis. KULBERG M. — Organiceskie reaktivi v analiticeskoi himii, Moskova, 1950.
43. KORENMAN I. M. — Microanaliza chimică cantitativă, Editura tehnică, 1951.
44. KULBERG M. I., PRESMAN E. T. — *Apt .Delo*, 1940, nr. 3.
45. KUZNEȚOV V. I. — Organiceskie reaghentîi: *J. Anal. Him.*, 1957, nr. 5.
46. KUZNEȚOV V. I. — Anal. rom. sov., Seria chimie, 1958, nr. 1—2, p. 140.
47. KUZNEȚOV V. I. — *Usp. Him.*, 1952, nr. 2.
48. LEWIS G. N. — Valence et structure des atomes et molécules, Chem. Catalog, 1923.
49. LINDNER H. — Elemente de fizică atomică și nucleară, Editura tehnică, București, 1960.
50. LITEANU C. — Chimie analitică cantitativă. Volumetria, Editura tehnică, București, 1959.
51. LONGINESCU G. G. — Analiza calitativă, Tip. Copuzeanu, București, 1929.
52. MACAROVICI C. GH. — Elemente de chimie generală, Ed. Cartea Romînească, Cluj, 1948.
53. MACAROVICI C. GH. — Manual de chimie analitică cantitativă (Gravimetria), Editura tehnică, 1959.
54. MARTELL A. E. și CALVIN M. — Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Ed. Prentice Hall, New-York, 1952.
55. NEKRASOV B. V. — Curs de chimie generală, Editura tehnică, București, 1955.
56. NENIȚESCU C. D. — Chimie organică, vol. I, ed. a V-a, Editura tehnică, București, 1960.

Scanned with OKEN Scanner

57. NENIȚESCU C. D. — Tratat elementar de chimie organică, vol. II, Editura tehnică, București, 1958.
58. NENIȚESCU C. D. — Chimie generală, Editura C.F.R., 1949.
59. NESMEIANOV A. N. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1960, fasc. 6, p. 987.
60. OSADCENKO P. I. — Analiza calitativă a medicamentelor în farmacie, Editura de stat pentru literatură științifică, 1953.
61. PARRAK V., MACHOVICOVA F. — Bazele controlului medicamentului, Praga, 1954.
62. PAULING L. și WILSON E. B. Jr. — Introduction to quantum mechanics, Ed. Mac. Graw Hill, 1935.
63. PAULING L. — Chimie générale, Introduction à la Chemie descriptive et à la Chimie théorique moderne II, Ed. Dunod, Paris, 1958.
64. PASCAL P. — Chimie générale 4 vol.; Ed. Masson, Paris, 1949—1952.
65. PERELMAN I. M. și BRODSCHI B. A. — Analiza formelor medicamentoase. Editura de stat pentru literatura științifică, 1952.
66. M. EMM. POZZI-ESCOT — Le pH Force d'acidité et d'alealinité, Ed. Dunod, Paris, 1941.
67. PRIESTMAN J., EDWARDS F.C.G. — Aids to qualitative pharmaceutical analysis, London Bailliere, Tindall, 1953.
68. Pribil R. — Komplexony v chemické Analyse, Praha, 1953.
69. PUTILOVA I. N. — Lucrări practice de chimie coloidală, Editura tehnică, 1954.
70. RIESENFELD E. H. — Manuel pratique de chimie minérale (Analyse qualitative et préparations), Ed. Dunod, Paris, 1940.
71. RIPAN R., POPPER E., LITEANU C. — Chimia analitică calitativă (semimicroanaliza), Editura tehnică, 1957.
72. SATENSTEIN A. I. — Teorii kislot i osnovanii, Goshimizdat, 1949.
73. SCHWARZENBACH G. — Die komplexometrische Titration, Ed. F. Enke, Verlag Stuttgart, 1960.
74. SCHWARZENBACH G. și AKERMANN H. — *Helv. chim. Acta*, 1947., nr. 30, p. 1 798; 1949, nr. 32, p. 1 543.
75. SCHWARZENBACH G., BIDERMAN W. — *Helv. chim. Acta*, 1948, nr. 31, p. 678 și 331.
76. SCHWARZENBACH G. — *Helv. chim. Acta*, 1954, nr. 37, p. 937.
77. SÎRKIN I. K. — *Usp. Him.*, 1959, nr. 8.
78. SPACU G., LUPAN S. — Comunicările Acad. R.P.R., 1955, vol. V, nr. 3, p. 555.
79. SCHWARZENBACH G., ZOBRIST A. — *Helv. chim. Acta*, 1952, nr. 35, p. 1 291.
80. SPOLSKI E. V. — Fizica atomică, vol. I, ed. a II-a, Editura tehnică, București, 1954.
81. TANANAEV N. A. — Drobnîi analiz, Goshimizdat, 1950.
82. TANANAEV N. A. — Analiza în picături, Editura tehnică, București, 1956.
83. TOMICEK O. și VALCHA J. — *Coll. trav. chim. Ceh*, 1951, nr. 16, p. 113.
84. TREADWELL F. P. și W. D. — Manuel de chimie analitiyque, vol. I, Ed. Dunod, Paris, 1948 și 1955.
85. URBAIN G. — L'énergétique des réactions chimiques, Collection Langevin-Perrin-Urbain, Ed. G. Doin, Paris, 1925.
86. WEIZEL W. — Elektronen, Atome, Molekule, Volk und Wissen VEV, Leipzig, 1950.
87. WELCHER F. J. — Organic Analytical Reagents 4 vol., Ed. van Nostrand, 1947-48.
88. WENGER P. E. — Manuel théoretique et pratique d'analyses chimiques, Ed. Dunod, Paris, 1948.
89. WENGER P. E., DUCKERT R. — Reagents for qualitative inorganic analysis, Second Report of the International Committee on New Analytical Reactions and Reagents of the International Union of Chemistry, 1948.
90. U.I.C.P.A. — *Bull. Soc. chim. de France*, 1960, fasc. 4, p. 575 și Acad. R.P.R.Filiala Cluj, Stud. și cercet. chim., 1960, nr. 1, p. 141.
91. Acad. R.P.R. Filiala Cluj — *Studii și cercet. de chim.*, 1960, nr. 1, p. 175.

Scanned with OKEN Scanner

TABLA DE MATERII

Pag.

Introducere 5

Partea I

Structura atomului 11
Nucleul atomilor 14

Valenţa elementelor şi legăturile chimice 25
Legătura ionică (electrovalenţa) 26
Legătura covalentă (legătura prin pereche de electroni) 29
Legătura metalică 39
Legături van der Waals 40

Clasificarea elementelor 41

Ionii şi structura lor 52

Fenomenul de polarizare 62
Polarizarea moleculară 62
Polarizarea ionilor 64
Culoarea substanţelor 67

Cinetica chimică 69
Viteza de reacţie şi factorii care o influenţează 69
— Temperatura 72
— Catalizatorii 73
Echilibrul chimic 73
Legea acţiunii maselor dedusă cinetic 75
Aplicaţii la disocierea termică a apei 78
— Expresia vitezei de reacţie 78
— Ecuaţia de echilibru 79
— Calculul constantei de echilibru 80
Clasificarea cinetică a reacţiilor chimice 80
— Reacţii monomoleculare 81
— Reacţii bimoleculare 81
— Reacţii trimoleculare 82
Principiul lui Le Châtelier (principiul deplasării echilibrelor) 83

Soluţii 86
Procesul de dizolvare 91
Concentraţia soluţiilor 94
— Soluţii empirice 99
Soluţii suprasaturate 99
Proprietăţile soluţiilor 100
Legile lui Raoult 102

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Disocierea electrolitică 106

Procesul disocierii electrolitice 110
Constanta de disociere 115
Gradul de disociere 116
Legea diluției 119
Constanta de disociere pentru electroliți poliionici 121
Electroliți tari 123
Interacțiunea ionilor 125
Activitatea ionilor 127
Disocierea electrolitică a apei 129

Acizi, baze 133

Amfoliți 147

Gradul de disociere a amfoliților 150
Punctul izoelectric al amfoliților 150
Amfoliți organici 152

Exponent de hidrogen pH. *pH și pOH. Exponenți ionici* 154

Calcularea pH: 158
— Acizi tari 159
— Baze tari 159
— Acizi slabi 161
— Baze slabe 162
— Poliacizi 164
— Polibaze 165
— Săruri acide 166

Produsul de solubilitate 169

Efectul pH asupra solubilității 175
Calcularea produsului de solubilitate 175
Formarea precipitatelor 178
Efectul ionului comun 181
Dispersii coloide. Coagulare. Peptizare 183
Precipitarea sulfurilor 187
Precipitarea hidroxizilor 192
— Domeniul de precipitare a hidroxizilor 199
— Curba de solubilitate a hidroxizilor 200
— Folosirea curbelor de solubilitate 200
Influența precipitării asupra pH 201
Alegerea reactivului de precipitare 202
Dizolvarea precipitatelor 202
— Dizolvarea carbonaților 203
— Dizolvarea oxalatului de calciu 203
— Dizolvarea $Mg(OH)_2$ în prezența NH_4Cl 204
— Dizolvarea cu formare de combinații complexe 205
Coprecipitarea 207
Întrebuințări ale coprecipitării în analiza calitativă 211

Hidroliza sărurilor 216

Mecanismul hidrolizei 217
Expresia matematică a constantei de hidroliză 220
— Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază tare 220
— Cazul sărurilor formate dintr-un acid tare și o bază slabă 221
— Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază slabă 222
Variația hidrolizei cu temperatura 224
Variația hidrolizei cu diluarea 225
Mărirea și micșorarea hidrolizei 227

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Gradul de hidroliză și calcularea lui 232
— Săruri ale acizilor tari cu baze slabe 233
— Săruri ale acizilor slabi cu baze tari 234
— Săruri ale acizilor slabi cu baze slabe 234
Calcularea pH în soluțiile de săruri hidrolizate 236
— Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază tare 236
Variația hidrolizei prin adăugarea de bază tare 238
— Cazul sărurilor formate dintr-un acid tare și o bază slabă 238
Variația hidrolizei prin adăugare de acid tare 239
— Cazul sărurilor formate dintr-un acid slab și o bază slabă 240
Variația hidrolizei prin adăugarea de acid slab sau bază slabă 242
Hidroliza sărurilor acizilor polibazici și bazelor poliacide 244
— Săruri ale acizilor bibazici slabi cu baze tari de tipul Na_2A 244
— Săruri acide ale acizilor bibazici slabi cu baze tari de tipul NaHA .. 244
— Săruri ale acizilor tribazici cu baze tari de tipul NaH_2A, Na_2HA, Na_3A 246
— Săruri neutre ale bazelor poliacide 247
pH în soluții de săruri hidrolizate la temperatură ridicată 248

Soluții tampon 250

Precipitarea ionului K^+ cu acid tartric 253
Precipitarea cationilor din grupa a III-a analitică 253
Relația matematică dintre pH al soluției-tampon și componentele ei 254
Capacitatea-tampon 256
Indice de tamponare 258
— Cazul apei, acizilor tari și bazelor tari 259
— Cazul laptelui 260

Combinațiile complexe 262

Formarea combinațiilor complexe. Ammine complexe. Hidrați complecși .. 263
Structura combinațiilor complexe 265
— Configurația spațială a combinațiilor complexe 268
— Complecși cu numărul de coordinație 4 268
— Complecși cu numărul de coordinație 6 270
Constanta de instabilitate 271
Constanta de stabilitate 273
Cristalohidrați. Săruri duble 275
Însușirile combinațiilor complexe 276
Aspectul cantitativ al formării complecșilor 277
Influența pH asupra stabilității complecșilor 281
— Influența constantei de disociere a acidului K_a 281
— Influența constantei de instabilitate 281
Complecși interni 281
Autocomplecși 290

Reacții de oxidoreducere 292

Agenți oxidanți și agenți reducători 295
Numerele de oxidare ale atomilor 297
— Numerele de oxidare ale atomilor și scrierea ecuațiilor reacțiilor de oxido-reducere 298
Potențialul de electrod al metalelor 301
Potențialul de oxido-reducere 302
Constanta de echilibru în reacțiile de oxidare-reducere 307
Seria tensiunilor electrochimice 311
Viteza reacțiilor de oxidare-reducere și factorii care o influențează 316
— Temperatura 316
Concentrația 316
— Structura reactanților 316
— Valoarea pH 317
— Catalizatorii 318

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Soluţii tampon redox 319
Auto-oxido-reducere 320

Indicatorii 322
Indicatorii de pH 322
— Virajul indicatorilor 323
— Domeniul de viraj 325
Erori datorite indicatorilor de pH 328
Factorii care influenţează intervalul de viraj 330
— Concentraţia indicatorului 330
— Temperatura 330
— Sărurile neutre 331
— Dizolvantul 331
— Materiile proteice şi coloizii 332
Alţi indicatori de pH acido-bazici 332
— Indicatorii fluorescenţi 332
— Indicatorii turbidimetrici 333
— Indicatorii de adsorbţie 334
Amestecuri de indicatori (indicatori micşti) 335
Indicatori universali 336
Indicatori redox 337
— Modul cum funcţionează un indicator redox 338
Clasificarea indicatorilor redox 339
— Compuşi organici (indicatori de culoare) 339
— Indicatori reactivi ai ionilor 339
— Indicatori turbidimetrici 339
— Indicatori fluorescenţi 340
Erori de titrare la folosirea indicatorilor redox 340
Indicatori de precipitare 340
Indicatori de adsorbţie 341

Partea a II-a

Analiza chimică anorganică calitativă 343

Reacţii şi reactivi 345
Flacăra 345
Reacţii pe cale uscată 346
— Proba în flacără 346
— Proba volatilităţii 347
— Încălzirea pe cărbune 348
— Proba perlei 349
Reacţii pe cale umedă 350
Reactivi 350

Operaţii în analiza chimică calitativă 354
Pulverizarea substanţei 354
Dizolvarea substanţei 354
Precipitarea 358
Separarea precipitatelor 359
Spălarea precipitatelor 359
Dizolvarea precipitatelor 359
Concentrarea soluţiilor 359
Calcinarea 360
Topirea 360

Analiza cationilor 361

Grupa acidului clorhidric 361
— Argintul 362
— Plumbul 371
— Mercurul 379

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Grupa hidrogenului sulfurat 386

— Bismutul 393
— Cuprul 399
— Cadmiul 408
— Arsenul 414
— Stibiul 426
— Staniul 433

Grupa sulfurii de amoniu 443

— Aluminiul 445
— Cromul 451
— Manganul 457
— Fierul 463
— Cobaltul 473
— Nichelul 478
— Zincul 483

Grupa carbonatului de amoniu 489

— Calciul 490
— Stronțiul 493
— Bariul 496

Grupa a V-a analitică 500

— Magneziul 501
— Litiul 505
— Sodiul 507
— Potasiul 509
— Amoniul 513

Analiza anionilor 516

Grupa I a anionilor 519

— Acidul clorhidric 519
— Acidul hipocloros 521
— Acidul bromhidric 523
— Acidul iodhidric 526
— Acidul cianhidric 529
— Acidul tiocianic 533
— Acidul ferocianhidric 536
— Acidul fericianhidric 539

Grupa a II-a a anionilor 542

— Acidul sulfhidric 542
— Acidul azotos 545
— Acidul acetic 551
— Acidul formic 552
— Acidul cianic 553

Grupa a III-a de anioni 555

— Acidul carbonic 555
— Acidul sulfuros 558
— Acidul boric 562
— Acidul metafosforic 565
— Acidul oxalic 567
— Acidul tartric 569
— Acidul citric 572

Scanned with OKEN Scanner

E R A T Ă

Pag.:	*Rîndul:*	*În loc de:*	*Se va citi:*	*Din vina:*
37	2 de jos	imperecheat	neîmperecheat	Ed.
82	10 de sus	(a — b)	(a — b)t	Ed.
120	5 de jos	=	+	Ed.
129	15 de sus	pînă la $6 \cdot 10^{-8}$	pînă la $8 \cdot 10^{-8}$	Ed.
131	2 și 3 de sus	cm^{-2}	cm^2	Ed.
132	2 și 3 de jos	K_{H_2O}	$\sqrt{K_{H_2O}}$	Ed.
135	4 de sus	Λ_c^2	Λ_c^2	Ed.
136	17 de sus	mărirea ionilor	mărirea concentrației ionilor	Ed.
160	3 de jos	c_{AH}	c_{HO}	Ed.
166	9 de jos	$(1,3 \cdot 10^{-5})^{\frac{1}{2}}$	$(1,8 \cdot 10^{-5})^{\frac{1}{2}}$	Ed.
215	19 de sus	$K\,[Cu(NH_3)_4]^{2+} =$	$K_{[Cu(NH_3)_4]^{2+}} =$	Ed.
	20 de sus	$K\,[Cd(NH_3)_4]^{2+} =$	$K_{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} =$	Ed.
232	15 de jos	$[NH_4OH]$	$[NH_4Cl]$	Ed.
271	4 și 5 de sus	$M_3^I\left[M^{III}F_6\right]$ roteș-te planul luminii distanțele dintre centrele atomilor fiind identice cu suma razelor ionice corespunzătoare.	roteşte planul luminii polarizate la dreapta (izomerul dextrogir), celălalt spre stînga (izomerul levogir), cu un număr egal de grade, aceasta fiind singura însuşire prin care se deosebesc între ei. Biltz (1927) distinge două categorii de complecşi: complecşi „contractaţi" sau de „penetraţie" (aceştia se găsesc la limita complecşilor stabili) şi complecşii puţin stabili sau complecşi „normali", mult mai puţin contractaţi. Această variaţie paralelă a stabilităţii şi a concentraţiei legăturilor coordinative apare destul de bine cînd se compară în sărurile de tipul $M_2^I\left[M^{IV}Cl_6\right]$ sau de tipul $M_3^I\left[M^{III}F_6\right]$ distanţele dintre centrele atomilor cu suma razelor ionice corespunzătoare:	Ed.
371	tabel III (5 de jos)	$Pb(C_2O_4)_2$	PbC_2O_4	Ed.
400	tabel VII (2 de sus	$[Cu(CN)_4]^-$ $5,0 \cdot 10^{-22}$	$[Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$ $6,0 \cdot 10^{-13}$	Ed.
	7 de sus	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $2,0 \cdot 10^{-13}$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $4,6 \cdot 10^{-14}$	Ed.
	5 de jos)	$[Cu(CN)_4]^{2-}$ $5,0 \cdot 10^{-23}$	$[Cu(CN)_4]^{3-}$ $5,0 \cdot 10^{-29}$	Ed.
431	8 și 9 de jos	$2SbS^-$	$2SbS_4^{3-}$	Ed.
560	5 de sus	disulfitodiargentic	disulfitoargentic	Ed.
598	18 de sus	SiO_3	SO_3	Ed.

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Grupa a IV-a de anioni 575
— Acidul ortofosforic 575
— Acidul tiosulfuric 579
— Acidul cromic 582
— Acidul hipofosforos 586
Grupa a V-a de anioni 589
— Acidul azotic 589
— Acidul cloric 593
— Acidul permanganic 595
Grupa a VI-a de anioni 597
— Acidul sulfuric 597
— Acidul fluorhidric 599
Grupa a VII-a de anioni 603
— Acidul silicic 603
Sistematica analizei 606
Analiza generală (Mersul sistematic al analizei) 606
Probele preliminare pentru anioni: 608
— Proba cu H_2SO_4 2n 608
— Proba cu H_2SO_4 concentrat 608
— Proba cu H_2SO_4 concentrat și cu alcool 609
— Probe prin reacții redox 610
Separarea cationilor 611
Separarea și identificarea cationilor din grupa acidului clorhidric 612
Separarea și identificarea cationilor din grupa hidrogenului sulfurat 615
Separarea și identificarea cationilor din grupa sulfurii de amoniu (grupa a III-a analitică) 624
Separarea și identificarea cationilor din grupa carbonatului de amoniu 632
Separarea și identificarea cationilor din grupa a V-a 635
Cercetarea anionilor 637
— Proba cu $AgNO_3$ 638
— Proba cu $BaCl_2$ 638
Amestecuri de anioni 641
Cercetarea bromurilor alături de ioduri 641
Cercetarea clorurilor, bromurilor și iodurilor în amestec 642
Cercetarea cianurilor alături de ionii Cl^-, Br^-, J^- 642
Cercetarea tiocianaților alături de cloruri și bromuri 642
Cercetarea ionilor Cl^-, Br^-, J^- alături de ionul NCS^- 642
Cercetarea ionilor Cl^-, CN^- $(Fe(CN)_6)^{4-}$, $(Fe(CN)_6)^{3-}$ și NCS^- 643
Cercetarea ionilor S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} 643
Cercetarea ionilor SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NCS^- 644
Cercetarea ionilor NO_3^- alături de ionul NO_2^- 644
Cercetarea ionilor NO_2^- și NO_3^- alături de ionii Br^-, J^-, ClO_3^- 645
Masa de analiză în farmacie 646
Tabele: 650
— Greutățile atomice ale elementelor 650
— Potențialele normale redox în raport cu electrodul normal de hidrogen la 25° 652
Bibliografie 655

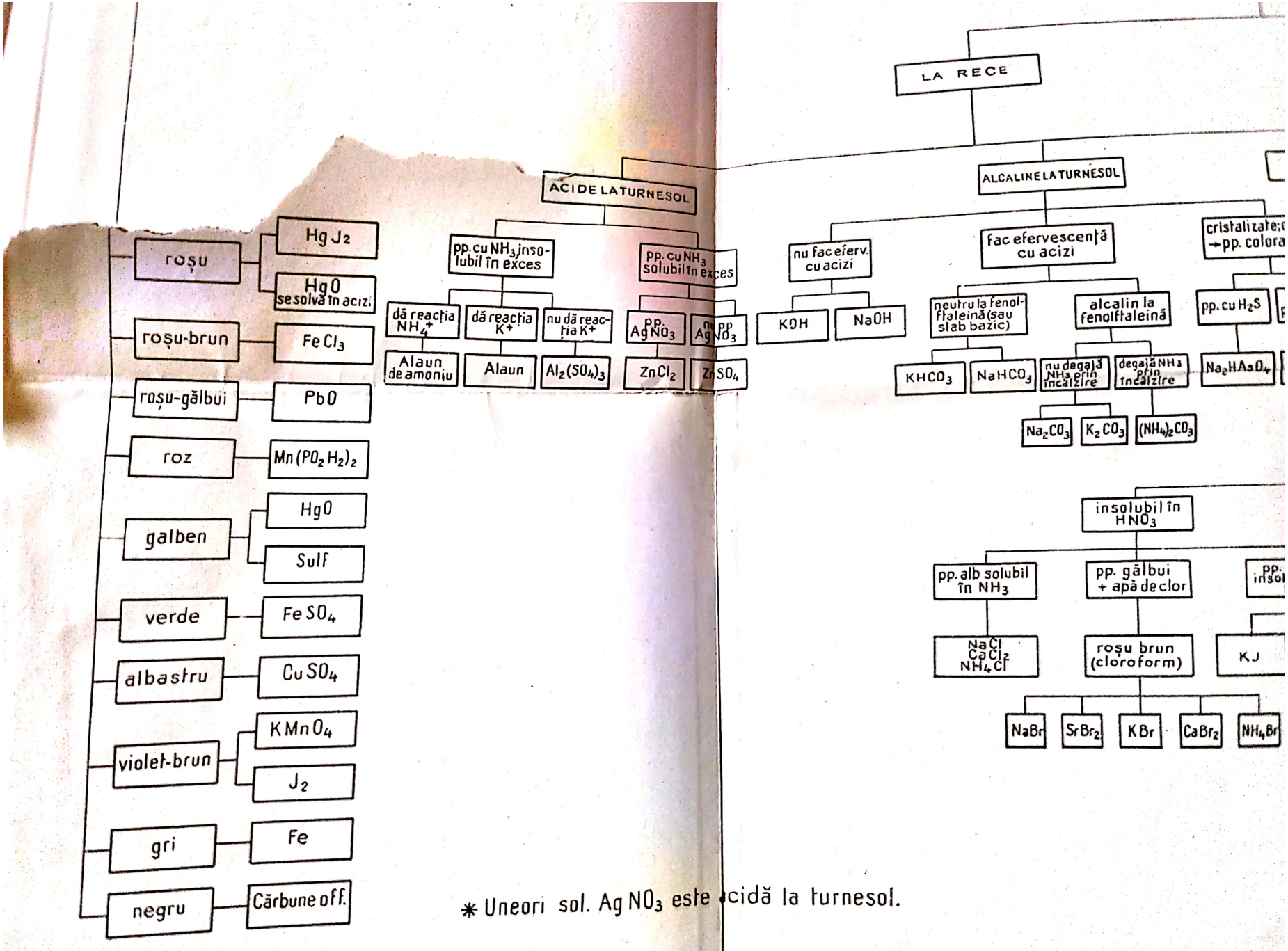
Scanned with OKEN Scanner

Redactor responsabil : Dr. C. LOZANU
Tehnoredactor : AFILIPOAIEI ELENA

Dat la cules : 21.08.1961. Bun de tipar : 07.12.1961. Apărut : 1961. Tiraj : 1500+120 legate. Hîrtie : velină ilustrații de 80 g/m², 700×1000/16. Coli editoriale : 46,21. Coli de tipar : 41,5. Planșe tipar tipo 2. A. : 02545/1961. C. Z. pentru bibliotecile mari : 615.1. C. Z. pentru bibliotecile mici : 615.1.

Tiparul executat la Combinatul Poligrafic Casa Scînteii, Piața Scînteii nr. 1, București — R.P.R., comanda nr. 11.424

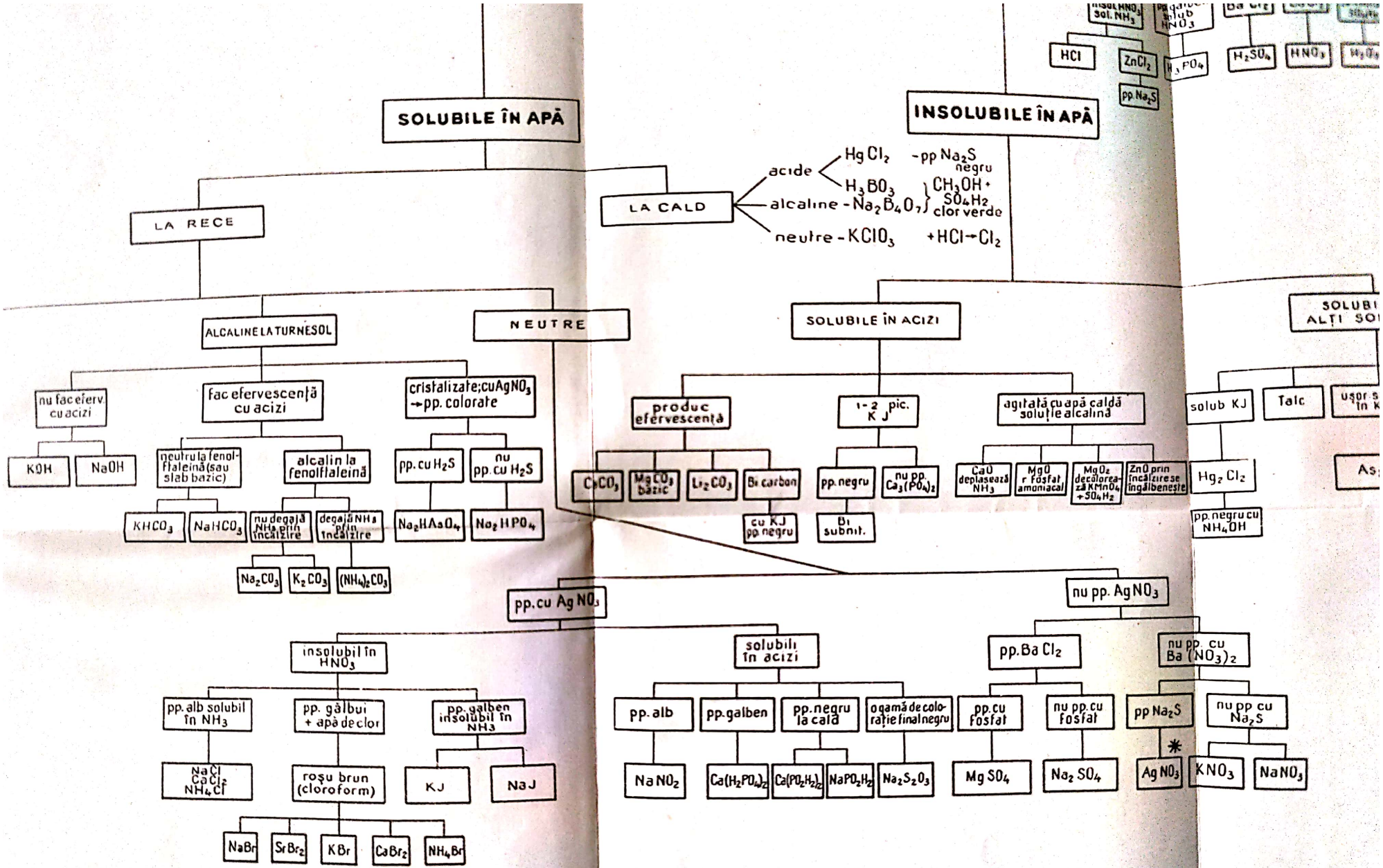
Scanned with OKEN Scanner



* Uneori sol. $AgNO_3$ este acidă la turnesol.

Scanned with OKEN Scanner

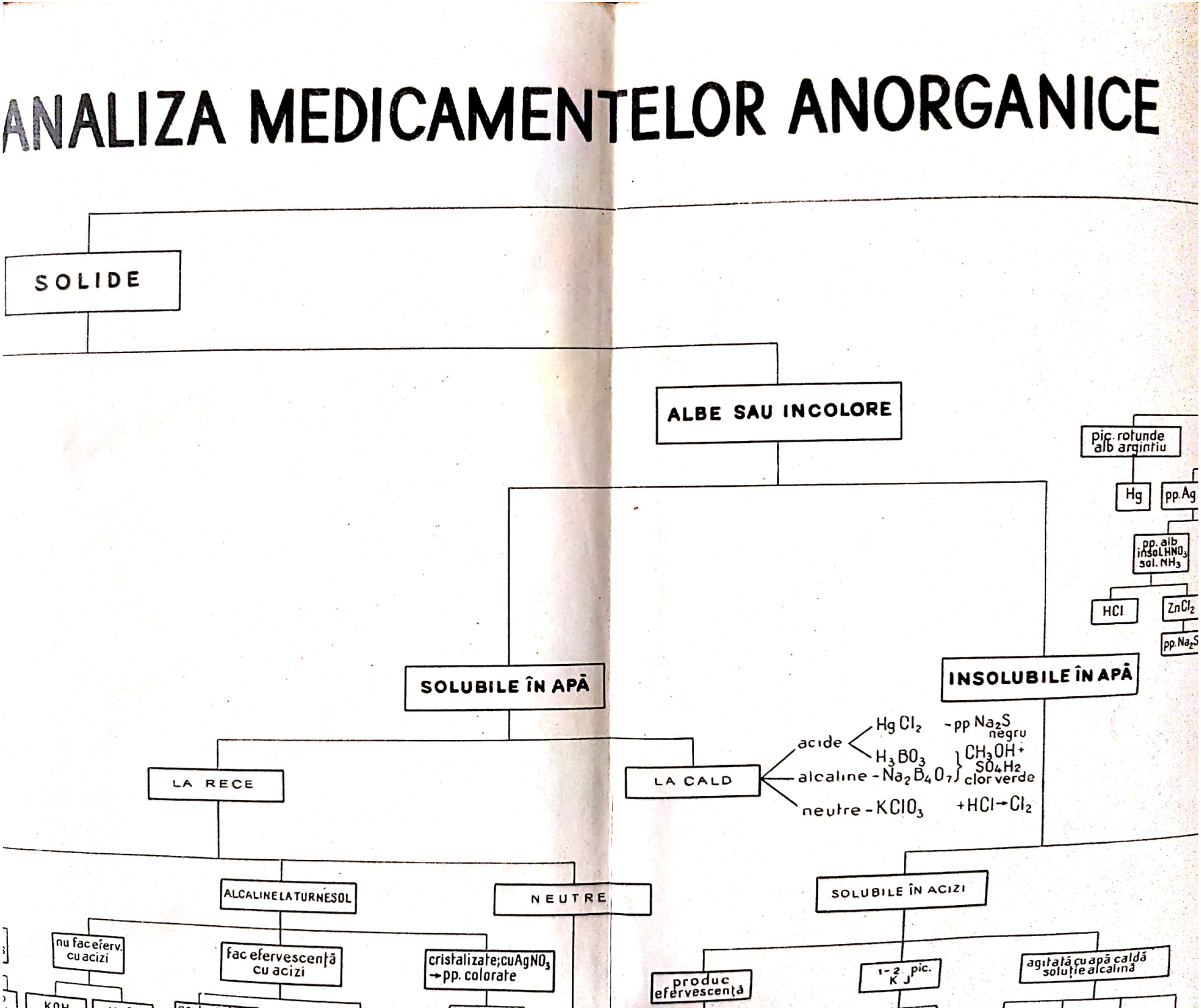
Scanned with OKEN Scanner



dă la turnesol.

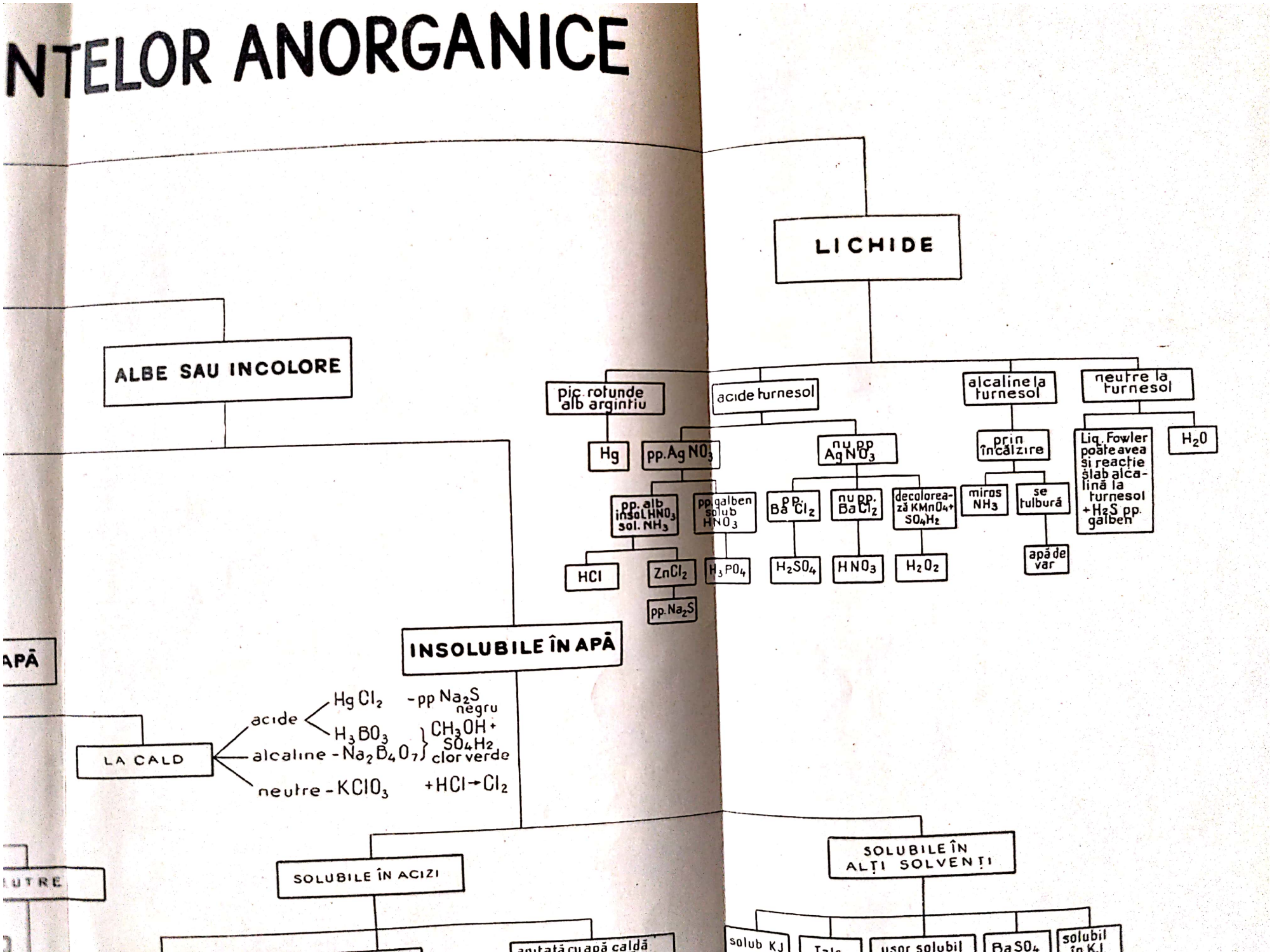
Scanned with OKEN Scanner

ANALIZA MEDICAMENTELOR ANORGANICE

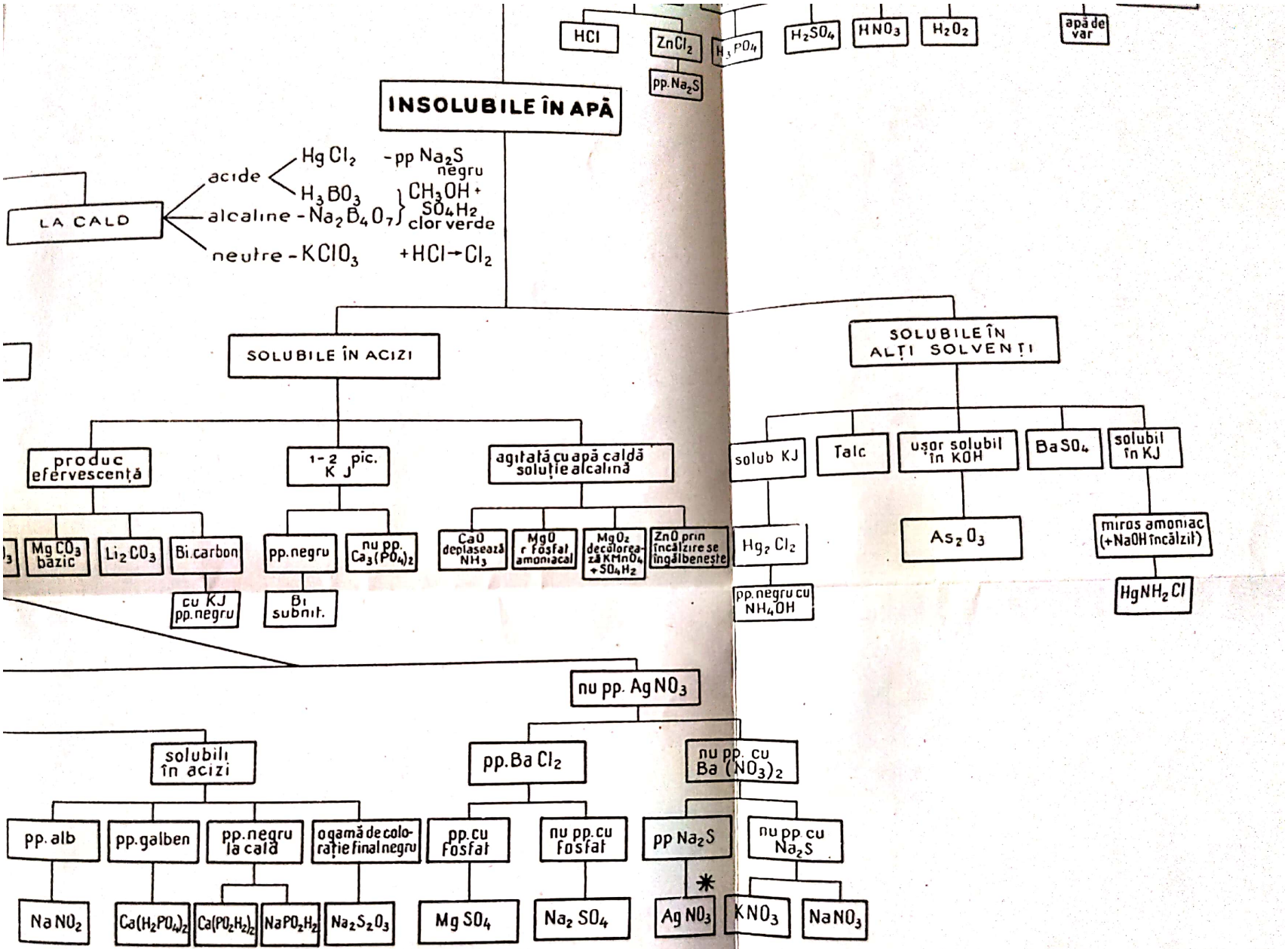


Scanned with OKEN Scanner

NTELOR ANORGANICE



Scanned with OKEN Scanner



Se va introduce la pag.117, aliniatul 3 între rîndul 8 şi 9.

La nivelul tuberculului lui Chassaignac se reclină înăuntru viscerele şi se evidenţiază pachetul vasculo-nervos. Elementul cel mai intern e artera carotidă. Trebuie să ferim înaintea ei ansa descendentă a hipoglosului şi îndărăt şi înafară nervul pneumogastric şi jugulara internă. Trecem firul dinafară înăuntru.

Dacă vrem să descoperim segmentul subomohioidian atunci incizia se coteşte înafară deasupra claviculei se secţionea ă sterno-cleido-mastoidianul şi sub el omohioidianul şi aponevroza mijlocie şi dedesubtul lor izolăm artera.

Ligatura carotidei primitive în caz de plăgi sau ulceraţii hemoragice ce nu pot fi tratate decît prin ligatura de carotidă primitivă, trebuie făcută după compresiunea de probă pentru a vedea toleranţa.

Carotida externă. Se descoperă ţinînd seama de reperele pentru linia de operaţie a carotidei. Incizia pe aceeaşi linie se întinde mai mult în sus retromandibular. Se palpează cartilagiul tiroid şi osul hioid care sînt depăşite în jos cu 2 cm, deci centrul incizisi corespunde cornului hioid. Vena jugulară externă se îndepărtează în partea superioară Se incizează aponevroza se decolează şi depărtează muşchiul sterno-cleido-mastoidianului îndărăt. Se incizează pe sondă foiţa profundă a aponevrozei.